ALLGEMEINE PHOTOCHEMIE

EIN HAND- UND LEHRBUCH
FÜR STUDIUM UND FORSCHUNG
FÜR MEDIZINER, BIOLOGEN, AGRIKULTUR-CHEMIKER, BOTANIKER USW.

VON

J. PLOTNIKOW
DR. PHIL., DR. CHEM.
Ö. O. PROFESSOR U. DIREKTOR DES PHYSIK.-CHEM. INSTITUTS AN DER TECHNISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU ZAGREB

MIT 218 FIGUREN IM TEXT

ZWEITE, UMGEARBEITETE UND ERWEITERTE AUFLAGE



BERLIN UND LEIPZIG 1936
WALTER DE GRUYTER & CO.
VORM. G. J. GÖSCHEN'SCHE VERLAGSHANDLUNG — J. GUTTENTAG, VERLAGSBUCHHANDLUNG — GEORG REIMER — KARL J. TRÜBNER — VEIT & COMP

Archiv-Nr. 52 55 36

Druck von Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35

Printed in Germany

Vorwort zur zweiten Auflage.

Diese zweite, stark umgearbeitete und erweiterte Auflage meines Lehrbuches stellt eine weitere konsequente Durcharbeitung der Grundgedanken dar, die schon in meinem kleinen Büchlein »Photochemie« vom Jahre 1910 (Verlag Knapp) klar aufgestellt wurden. Dieses Buch umfaßt die Gebiete der Wechselwirkung der Strahlung und Materie, die mit der Transformation der Energie verbunden und demzufolge dem Gesetze der Erhaltung der Energie unterworfen sind.

Die praktische Durchführung dieses Gesetzes bei Lichteinwirkung auf Materie wird erst unter zuhilfenahme des optisch-physikalischen Gesetzes der Lichtintensitätsabschwächung bei verschiedenen Schichtdicken und Konzentrationen von Beer-Lambert ermöglicht. Bei Lichtaussendungen tritt wiederum das Lichtsummengesetz als Spezialfall des Energiegesetzes hervor.

Als neue Kapitel treten in diesem Buche die Erscheinungen der Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Leuchtreaktionen, Biolumineszenz, Lichtelektrizität, der akustisch-chemischen Prozesse, der Wirkung der ultraroten, ultravioletten und Röntgenstrahlen auf. Unberücksichtigt sind dagegen die Erscheinungen, wie Drehung der Polarisationsebene, Lichtbrechung usw., bei denen keine Transformation der Energie bei ihrer Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung auftritt, geblieben. Die Kapitel über anorganische und organische Lichtreaktionen sind durchgesehen und ergänzt. Die Stellung der Photochemie zu den anderen Wissenschaften wird besprochen und ihre künftige große Bedeutung bei der Lösung so fundamentaler Aufgaben näher erläutert, wie die Ernährung der Menschheit, die Lichtheilkunde und das Problem des Sehens sie darbieten.

Den Äußerungen und Wünschen verschiedener seiner auswärtigen Kollegen folgend, wollte der Verfasser mit diesem Buche eine wissenschaftliche Basis zur Erleichterung der Anwendung der Photochemie in Medizin, Biologie, Agrikulturchemie usw. schaffen. Wie weit er diesen Wünschen gerecht wurde, wird eben die nächste Zukunft lehren.

Allen Mitarbeitern, die bei der Drucklegung dieses Werkes wertvolle Beihilfe geleistet haben, möchte ich an dieser Stelle meinen innigsten und wärmsten Dank aussprechen. In erster Linie trifft das Herrn Dr. Lamla, der die Mühe nicht gescheut hatte, das ganze Manuskript und alle Korrekturen durchzulesen. Dann folgen: Herr Dozent Dr. ing. V. Prelog für die Korrekturbeihilfe bei dem organischen Teile, Herr Dr. ing. M. Karschulin bei dem anorganischen Teile und für die Verfertigung der zahlreichen Zeichnungen und manche anderen Personen für kleinere Beihilfe, wie z. B. die Herren Dr. M. Mudrovčić und Dr. K. Weber.

Zagreb, den 14. Januar 1936. J. Plotnikow.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erster Teil

Sonne und Mensch

Zweiter Teil

Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlungsenergie

Erster Teil.

Sonne und Mensch.

Einleitung.

Leben und Gedeihen der Menschen auf unserer kleinen Erde hängen in erster Linie vom günstigen Zusammenwirken folgender drei Hauptfaktoren ab: des Lichtes, des Wassers und des Kohlenstoffs. Denn das Zusammenwirken dieser drei Faktoren ermöglicht erst das Entstehen der organischen Verbindungen, aus denen die Pflanzen und die niederen Lebewesen zusammengesetzt sind, auf deren Existenz wiederum das Leben der höheren Tiere und der Menschen aufgebaut ist. Es ist einleuchtend, daß nur unter ganz bestimmten quantitativen Verhältnissen dieser drei Faktoren zu einander günstige Bedingungen zur Entwicklung des organischen Lebens auf der Erde entstehen können. Die Bedingungen zur Entwicklung des organischen Lebens auf unserem Planeten haben sich zufällig besonders günstig gestaltet. Infolge der günstigen Entfernung von der Sonne (150 Millionen Kilometer) ist die auffallende Strahlung weder zu stark noch zu schwach, sondern gerade so, wie es nötig ist. Die Rotation der Erde gestattet eine gleichmäßige periodische Bestrahlung aller Erdteile. Die Neigung der Erdaxe von 23,5° zur Erdbahn gibt Anregung zum periodischen Wechsel, begünstigt die Bildung von Eis und Wasser usw. Der schwere Kern im Innern, bestehend aus Eisen und Nickel, ergibt ein starkes Gravitationsfeld, das die zum Leben notwendigen Gase, wie O_2, N_2, H_2O, CO_2 festhält, und diese Atmosphäre ist wiederum ein Schutzpolster gegen Wärmeverluste und gegen schädliche Wirkungen der kurzwelligen Strahlung auf die Lebewesen. Deshalb haben auf der Erdoberfläche in der Spanne von Millionen von Jahren so günstige atmosphärische und Strahlungsverhältnisse geherrscht. Daß die Gewässer nicht die ganze Erde bedecken, sondern daß ein Teil des Festlands frei von ihnen ist, wirkte besonders günstig auf die Entwicklung der mannigfaltigsten Lebensformen. Anderseits wirken die großen Wassermassen wärmeregulierend wie in einem Thermostaten, weil das Wasser die größte Wärmekapazität besitzt. Die chemische Zusammensetzung der Erdkruste und dementsprechend auch die Zusammensetzung des Salzgehalts des Meeres ist

ebenfalls als sehr günstig für die Entwicklung des organischen Lebens zu bezeichnen.

Aus allen diesen Gründen ist wohl anzunehmen, daß sich im Weltall nur sehr wenig Gestirne vorfinden, auf denen das organische Leben unter solchen besonders günstigen Verhältnissen sich entwickeln könnte. Da die Erde im Zustande ständiger Veränderung sich befindet, so müssen sich diese zurzeit günstigen Verhältnisse zwischen Licht, Wasser und Kohlenstoff mit der Zeit in ungünstigem Sinne verändern. Tritt aber ein Mangel an irgendeinem der drei oben genannten Hauptfaktoren ein, d. h. hat man zu wenig Wasser, zu wenig Kohlenstoff oder zu wenig Licht, so tritt sofort auch Gefahr für die normale Entwicklung der lebenden Organismen auf, ja, das Leben könnte unter Umständen überhaupt ganz aufhören. Wir müssen uns deshalb zuerst darüber Klarheit verschaffen, von welcher Seite uns in erster Linie die Gefahr droht, d. h. wo kann der Mangel zuerst eintreten: beim Licht, beim Wasser oder beim Kohlenstoff und ungefähr wann? Zweitens müssen wir versuchen, die Frage zu beantworten: wie kann uns hier die Wissenschaft zu Hilfe kommen? Zwar kann die Wissenschaft keine Wunder leisten, aus Nichts kann sie nichts schaffen; aber sie lehrt uns, wie man mit Hilfe der Naturgesetze die vorhandenen Energievorräte möglichst rationell verwerten kann. Versuchen wir uns zuerst über die Strahlungsverhältnisse in unserer Atmosphäre ein einigermaßen klares Bild zu verschaffen.

I.

Das große Spektrum der strahlenden Energie.

Die strahlende Energie unterscheidet sich von den anderen Energieformen darin, daß sie sich dauernd in sehr schneller fortschreitender Bewegung befindet, bis sie von der Materie verschluckt, d. h. in andere Energieformen umgewandelt und so als strahlende Energie vernichtet wird. Die Ausbreitung erfolgt in einem Medium, das Weltäther genannt wird, mit einer konstanten Geschwindigkeit von $c = 3.10^{10}$ cm pro sek. Die Ausbreitung erfolgt wellenförmig, wobei zwischen der Wellenlänge λ, der Frequenz ν und der Geschwindigkeit c folgende Beziehung besteht:

$$\lambda\,\nu = c.$$

Daraus folgt:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{oder} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}\,.$$

Ob diese Wellen kontinuierlich sind oder einen summarischen Effekt einer Reihe von dicht hintereinanderfolgenden kurzen Wellenstößen darstellen, hängt von den Umständen der Erzeugung ab. Die durch

Röhrensender erzeugten »ungedämpften Wellen« der drahtlosen Telegraphie und Telephonie können als kontinuierlich (kohärent) angesehen werden. Die gedämpften Wellen der Funkensender sind ebenso wie die Lichtwellen inkohärent. Eine periodische Welle entsteht in einem elastischen Medium (Gas, Flüssigkeit, fester Körper), wenn an einer Stelle eine Spannung vorhanden ist, die sich periodisch ändert, und wenn sich diese Änderung der Spannung durch das Medium mit bestimmter Geschwindigkeit ausbreitet. Eine elektrische Ladung erzeugt nach der Maxwellschen Vorstellung einen Spannungszustand im Äther; bewegt sich die Ladung hin und her, so entstehen in dem umgebenden Äther schnell wechselnde elektrische und magnetische Felder, und es zeigt sich, daß ein Teil der Oszillationsenergie durch den Äther als Strahlungsenergie fortgeleitet wird, Je nach der Periode der Oszillation entstehen Wellen mit großer oder kleiner Wellenlänge. Dem gewöhnlichen Wechselstrom von 50 Perioden pro sek. entspricht eine Wellenlänge von 6000 km; die drahtlose Telephonie (Rundfunk) benutzt Wellen von einigen hundert Metern, bei Kurzwellensendungen von einigen Metern.

Die Oszillationen einzelner Elektronen innerhalb eines Molekular- oder Atomverbandes oder innerhalb eines Atoms erfolgen dagegen so schnell, daß Wellen sehr hoher Frequenz und dementsprechend sehr kleiner Wellenlänge entstehen (Wärmestrahlung, sichtbares und ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen usw.). Man mißt solche Wellenlängen nach Millimy ($1\ m\mu = 10^{-7}$ cm) oder, was heute allgemeiner ist, nach Ångströmeinheiten (1 ÅE $= 10^{-8}$ cm), noch kürzere Wellenlängen nach X- oder Röntgen-Einheiten (1 XE $= 10^{-11}$ cm). Die Grenze $10^{-6}\ m\mu$ oder 10^{-13} cm könnte man als Hesseinheit bezeichnen.

Zwischen den beiden äußersten Grenzen können Wellen von verschiedenster Länge entstehen, und die Natur füllt auch den Raum zwischen den zwei Extremen lückenlos aus. Da die Strahlungen verschiedener Wellenlängen zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Forschern entdeckt wurden, so seien sie hier in der Tafel I und Fig. 1 in Form einer kurzen, anschaulichen historischen Tabelle zusammengestellt, die eine 270jährige Forschungsperiode zur Grundlage hat. Dieses große Spektrum der strahlenden Energie stellt uns zugleich ein würdiges Denkmal für die Glanzleistungen einer Reihe hervorragender Vertreter des schaffenden menschlichen Geistes, mit dem genialen und immer noch unübertroffenen Newton an der Spitze, dar.

Wir können die Existenz und die Eigenschaften der strahlenden Energie nur dann erfassen, wenn eine Wechselwirkung mit der Materie stattfindet. Da die Materie ein kompliziertes dynamisches Gebilde aus elektrischen Bausteinen darstellt, die der verschiedensten Oszillationen und anderer periodischer Bewegungen fähig sind, so müssen beim

Tafel I.
Das große Spektrum der strahlenden Energie.

Strahlenart	Wellenlänge λ	Schwingungszahl ν (Frequenz)	Molphoton $\Phi = Nh\nu$ in großen Kalorien	Entdecker und Erforscher
Kosmische Heß-Strahlen (Ultra-γ-Strahlen, Höhenstrahlung)	Grenze 10^{-6} mμ 10^{-5} — 10^{-4} mμ	3.10^{23}	3.10^{10}	Heß (1911), Kolhörster (1913), Regener, Millikan, Piccard u. a.
Röntgenstrahlen	von 0,0057 bis 60 mμ (Molekülgröße von 0,01 bis 20 mμ)	von 3.10^{19} bis 3.10^{15}	von 3.10^{6} bis 300	Röntgen (1895), Wien, Haga, Wind, Rutherford, Holweck, Siegbahn, Millikan, Lyman, Osgood u. a.
Schumann-Ultraviolett ...	von 100 bis 200 mμ	von 3.10^{15} bis $1.5.10^{15}$	300 bis 150	Schumann (1893)
Längeres Ultraviolett	von 200 bis 400 mμ	von $1,5.10^{15}$ bis $7.5.10^{14}$	150 bis 75	J. Ritter (1801)
(Physiol. Dorno-Strahlen)	(von 280 bis 320 mμ)	—	—	—
Sichtbares Spektrum .	von 400 bis 800 mμ	von $7.5.10^{14}$ bis $37.5.10^{13}$	75 bis 37.5	Newton 1666
Ultrarote Strahlen	von 800 mμ bis 1 μ	von $37.5.10^{13}$ bis 300.10^{12}	37.5 bis 30	Fr. Herschel (1800)
Wärmestrahlen	von 1 μ bis 2 mm	von 300.10^{12} bis 3.10^{12}	30 bis 0.3	Langley (1886), Rubens, Hollnagel, Möbius, v. Baeyer, Glagolewa-Arkadjewa u. a.
Kurze elektrische Wellen ..	von 2 mm bis 10 m	von 3.10^{12} bis 3.10^{9}	Unter einer kleinen Kalorie	Lebedew (1895), Lampa (1895), Nicols-Tear, Righi, Lodge u. a.
Lange elektrische Wellen ..	von 10 m bis 1000 km.	von 3.10^{9} bis 3.10^{3}	,, ,,	Hertz (1889), Tesla, Lodge u. a.

$3 \cdot 10^{10}$ Kcal, 10^{-6} mμ — $3 \cdot 10^{7}$ Kcal, 10^{-3} mμ — $3 \cdot 10^{4}$ Kcal, 1 mμ — $3 \cdot 10^{2}$ Kcal, 100 mμ — 150000 cal, 200 mμ — 75000 cal, 400 mμ — 37500 cal, 800 mμ

Grenze | Ultra-γ- oder Kosmische Strahlen | Röntgenstrahlen, Molekülgrosse | II. Ultraviolett | I. Ultraviolett, Dornostr. | viol. Sichtbares Spektrum rot

Hess 1911. Kolhörster 1913. — Röntgen 1895. — Schumann 1893. — Ritter 1801. — Newton 1666.

800 mμ — 30000 cal, 1 μ — 30 cal, 1 mm — 0,03 cal, 1 m — 100 m — 100 km

Ultrarote Str. | Wärmestrahlen | Kürzeste elektrische Strahlen | Elektrische Wellen

Herschel 1800 — Langley 1886. v. Baeyer 1912. — Lampa 1895 Lebedew 1895. — Righi 1894. — Hertz 1889. — Tesla 1893. — Lodge 1888.

Fig. 1. Wandtafel des großen Strahlungsspektrums für ein Auditorium. Der sichtbare Teil muß in Farben angelegt sein.

Eindringen des Wellenstromes Wechselwirkungen verschiedenster Art eintreten, was auch der Fall ist. Die Untersuchung dieser Wechselwirkungen hat nun zu einem eigenartigen und bemerkenswerten Ergebnis geführt. Die Beobachtungen zwingen uns nämlich zu der Annahme, daß sich die Aufnahme und die Ausstrahlung der Energie durch die Atome und Molekeln der Materie nicht kontinuierlich abspielt, daß sie insbesondere nicht in beliebig kleinen Beträgen erfolgen kann, daß vielmehr dieser Energieaustausch nur in Beträgen vor sich geht, die ganze Vielfache eines »Lichtquants« sind. Die Größe eines Lichtquants hängt von der Wellenlänge ab; sie beträgt $h\nu$ Erg. Dabei bedeutet h die Plancksche Konstante vom Betrage $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ ergsec. Wir werden somit zu einer Art Atomistik der Energie geführt, wie wir ähnlich die Atomistik bei der Materie und der Elektrizität schon kennen. Vieles spricht dagegen, daß diese Lichtquanten, die man »Photonen« (φωτον) nennt, auch im Äther als diskrete Teilchen existieren; experimentell sind bisher ihre freie Existenz, ihre Dimensionen usw. nicht bewiesen worden. Wenn die Photonen ausgeschleuderte Partikelchen wären, so müßten sie einerseits verschiedene Geschwindigkeiten besitzen und andererseits dürften sie nicht die Lichtgeschwindigkeit erreichen; überhaupt eine klare physikalische Vorstellung von einem Lichtquant besitzen wir nicht. Man hat versucht, bei zwei dicht aneinander fließenden Lichtströmen irgendwelche gegenseitige Beeinflussungen in Form von Abstoßung oder Streuung experimentell nachzuweisen, aber ohne Erfolg [1]). Deshalb ist es rationeller, die diskrete Wirkung des Lichtes auf den Empfangsapparat, d. h. auf die Molekel

[1]) F. Mohler, Journ. Opt. Am. Soc. **23**, 386 (1933).

oder das Atom zu verlegen. Zur Illustration sei ein grobes Analogiebeispiel gestattet. Wenn man einen kontinuierlichen Wasserstrom dem Munde zuführt, so wird man doch stets das Wasser in bestimmten Portionen schlucken, usw.

Der Prozeß der Lichtaufnahme und der Lichtabgabe geht also in Quanten vor sich. Wie weiter daraus die Wellen sich ergeben, wissen wir auch nicht.

Zur Charakterisierung der energetischen Verhältnisse diene folgende Überlegung: Bei einem photochemischen Prozeß werde von einer bestimmten chemischen Substanz Licht der Frequenz ν absorbiert. Machen wir die willkürliche Annahme, daß jede vorhandene Molekel bei dem Prozeß gerade ein Photon absorbiere und weiter verarbeite, also z. B. in chemische oder andere Energie vollständig umsetzte (bei einem wirklichen photochemischen Prozeß wird es nicht so sein, daß jede Molekel gerade ein Photon absorbiert, um etwa eine bestimmte Reaktion zu vollführen). Dann ist die von einem Mol der Substanz insgesamt absorbierte Lichtenergie $\Phi = Nh\nu$, wenn N die Loschmidtsche Zahl (Zahl der Molekeln im Mol) ist. Man kann die Größe Φ ein »Grammol-Photon« nennen. Für den gewöhnlichen Gebrauch ist es praktischer, die Energie Φ in Kalorien auszudrücken. Es ist $\Phi = Nh\nu = 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}55 \cdot 20^{-27}\, \nu$ Erg oder rund $4 \cdot 10^{-3} \cdot \nu$ Erg. Nun ist 1 Erg $= 10^{-7}$ Joule; 1 Joule rund $= 0{,}25$ cal (kleine Kalorien) oder $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ Cal (große Kalorien). Daher wird $\Phi = 4 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}25 \cdot 10^{-3} = 10^{-13}\, \nu$ Cal. Also

$$\Phi = 10^{-13} \cdot \nu \text{ Cal.}$$

Ist die Wellenlänge λ gegeben, so berechnet man zunächst ν aus der Gleichung $\lambda\nu = c$ oder entnimmt es aus Tabellen[1]). Ist z. B. $\lambda = 400\ m\mu = 4000$ Å (violettes Licht), so hat man zu setzen: $\lambda = 4000 \cdot 10^{-8} = 4 \cdot 10^{-5}$ cm, $\nu = 3 \cdot 10^{10}/4 \cdot 10^{-5} = 7{,}5 \cdot 10^{14}$, daher $\Phi = 10^{-13} \cdot 7{,}5 \cdot 10^{14}$ Cal $= 75$ Cal.

In der Tafel I des großen Spektrums sind zur Illustration auch die Kalorienwerte von Φ für die Hauptgebiete angeführt. Daraus ist zu ersehen, wie rasch diese Energie mit der Frequenz wächst, und welche enormen Werte sie bei sehr kleinen Wellenlängen erhält.

Nach der Seite der langen Wellen hin ist das Spektrum unbegrenzt. Am Ende steht gewissermaßen der Gleichstrom mit der Frequenz $\nu = 0$ und der Wellenlänge $\lambda = \infty$. Die kürzesten bisher beobachteten Wellenlängen gehören der aus dem Weltraum zu uns kommenden sogenannten Höhenstrahlung an und sind von der Größenordnung 10^{-13} cm ($= 10^{-6}\ m\mu$ oder 0,01 X. E.). Ob hier eine »natürliche Grenze«

[1]) J. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik 2. Aufl. 1928. Durch Dividieren der in Tabellen angeführten $\nu \cdot 10^{-12}$ mit 10 erhält man direkt die Φ-Werte in großen Kalorien.

vorliegt, die mit der »Zerstrahlung« und der Schaffung von Materie zusammenhängt, kann erst die weitere Forschung lehren [1]).

Wir besitzen keine Quelle, die allein das ganze Spektrum der strahlenden Energie in nachweisbarem Betrage aussendet. Jede Quelle umfaßt nur ein bestimmtes Gebiet des Spektrums, das sie in ausreichendem Maße ausstrahlt. So z. B. senden die Röntgenröhren im wesentlichen nur Röntgenstrahlen aus, das Funkenlicht hauptsächlich die kürzesten ultravioletten Strahlen; hochtemperierte Glühkörper senden längeres Ultraviolett, sichtbares Licht und Wärmestrahlen aus. Die elektrischen Strahlen werden durch elektrische Oszillatoren verschiedener Größe ausgesandt. Physikalisch unterscheiden sich alle diese Strahlenarten nur durch ihre Wellenlänge. Die Wirkung aller dieser Strahlen auf die Materie ist aber sehr verschieden; die Ursache hierfür liegt einmal in der Verschiedenheit der Größe der Energiequanten $h\nu$, zweitens ist die Wirkung auch in hohem Grade von der chemischen Struktur der Materie abhängig, und die Aufgabe der Photochemie ist es, die Gesetze dieser Wechselwirkung zwischen Materie und verschiedener Strahlung festzulegen.

II.

Strahlungsverhältnisse in der Atmosphäre.

Die Hauptquelle aller Strahlungen, die auf unsere Erdoberfläche fallen, ist die Sonne. Mit ihrer Hilfe überträgt sie uns ständig einen Teil ihrer Energie, auf dessen Kosten das organische Leben auf der Erde unterhalten wird. Die Sonne stellt an ihrer Oberfläche einen Glühkörper von etwa 6000° dar, der deswegen eine starke Temperaturstrahlung aussendet. Diese enthält außer Wärme- und sichtbaren Strahlen auch eine beträchtliche Menge Ultraviolett. Außerdem sendet die Sonne als Glühkörper auch freie Elektronen (Kathoden- oder β-Strahlen). Neben der Sonne als Hauptstrahlungsquelle schickt auch die Erdkruste selbst α-, β- und γ-Strahlen in die Atmosphäre, die als Folgeerscheinungen des radioaktiven Zerfalls der in der Erdkruste enthaltenen radioaktiven Körper auftreten. Aus dem Weltraum kommen zu uns noch die kosmischen oder Ultra-γ-Strahlen, die tief in die Erde

[1]) Nach der Einsteinschen Relativitätstheorie hat ein ruhender Körper der Masse m den Energieinhalt $E = mc^2$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Stellen wir uns nun vor, der Energieinhalt etwa eines Elektrons könnte durch einen einzigen Elementarprozeß vollständig in strahlende Energie (z. B. nur in ein Photon) verwandelt werden, so wäre die Wellenlänge dieses Lichtes zu bestimmen aus der „energetischen" Gleichung $h\nu = mc^2$. Da $\lambda = c/\nu$, so folgt $\lambda = h/mc$. Setzt man den Wert für die Masse des Elektrons $m = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ gr ein, so wird $\lambda = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$ cm. Die »Zerstrahlung« eines Protons, d. h. eines Wasserstoffatomkerns, für den $m = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ gr ist, liefert $\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm. Dem entspricht die härteste, d. h. kurzwelligste Höhenstrahlung.

eindringen. Wäre auf der Oberfläche der Erde keine Atmosphäre vorhanden, so würden alle Strahlen ungehindert die Erdoberfläche treffen und die Strahlungsverhältnisse sich sehr einfach gestalten. Da aber eine solche vorhanden ist, die sich nicht nur mit der Höhe verändert, sondern auch verschiedenen zeitlichen Änderungen unterworfen ist, so gestalten sich die Strahlungsverhältnisse in der Atmosphäre sehr kompliziert, und unsere Kenntnisse über das sogenannte »Strahlungsklima« sind, könnte man sagen, fast gleich null. Um dem Leser ein einigermaßen anschauliches Bild über die in der Atmosphäre herrschenden Verhältnisse zu geben, ist das Bild in der Fig. 2 zusammengestellt, zu dessen besserer Erfassung nur einige Worte der Erklärung genügen werden.

Die Atmosphäre besteht aus der Troposphäre und der Stratosphäre. Die erstere erstreckt sich bis etwa 10—12 km über die Erdoberfläche und ist, wie man sagen könnte, die Wetterschicht, wo die uns bekannten atmosphärischen Erscheinungen, wie Regen, Sturm, Wind, Blitz, Nebel usw. stattfinden. Durch die Sonnenwärme wird der Wasserdampf in die Höhe getrieben; trifft er dort kältere Luftströmungen, so verdichtet er sich zu Wolken, die, je nach der dort herrschenden Temperatur aus festen oder aus flüssigen Teilchen (Regentropfen) bestehen. Die elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre sind noch nicht völlig erforscht. Bei der Entstehung der Gewitter spielt die Tatsache eine Rolle, daß durch aufsteigende Luftströme verschiedener Stärke die Wassertropfen zerblasen und in kleinste Tröpfchen zerrissen werden. Die kleinen Teilchen, die vom Luftstrom mitgerissen werden, sind negativ, die größeren Teilchen positiv geladen. Die Trennung führt zu den hohen Spannungen von mehreren Millionen Volt, wie wir sie bei Gewittern beobachten. Den Ausgleichs- oder Entladungsvorgang nennen wir Blitz. Auch stille Entladungen können vor sich gehen. Beide Arten können verschiedene chemische Prozesse verursachen, wie Bildung von NO, das mit O_2 und H_2O dann HNO_2, NO_2, N_2O_4 und HNO_3 gibt, ferner von Ozon, das mit Wasserstoff H_2O_2 bildet, welches bei -115^0 in einer glasigen Modifikation existiert, usw.

In Ägypten, wo Regen zu den Seltenheiten gehört, aber sehr heftig sein kann, bildet sich sehr viel HNO_3, so daß das Regenwasser sauer ist. Da der Regentropfen auf seinem Wege eine dicke feine Sandstaubschicht, die viel Eisensalze enthält, passiert, so löst sich das Eisen teilweise auf und schlägt sich beim Kontakt mit den alkalischen Gesteinen darauf als Eisenhydroxyd nieder. Beim Eintrocknen verwandelt sich dieses Hydroxyd in Oxyd, das der ägyptischen Sandwüste nach Gehrcke ihr eigentümliches goldgelbes bis braungelbes Gepräge verleiht. Nach der Schichtdicke dieser farbigen Ablagerungen kann man das Alter der Bauten ungefähr schätzen.

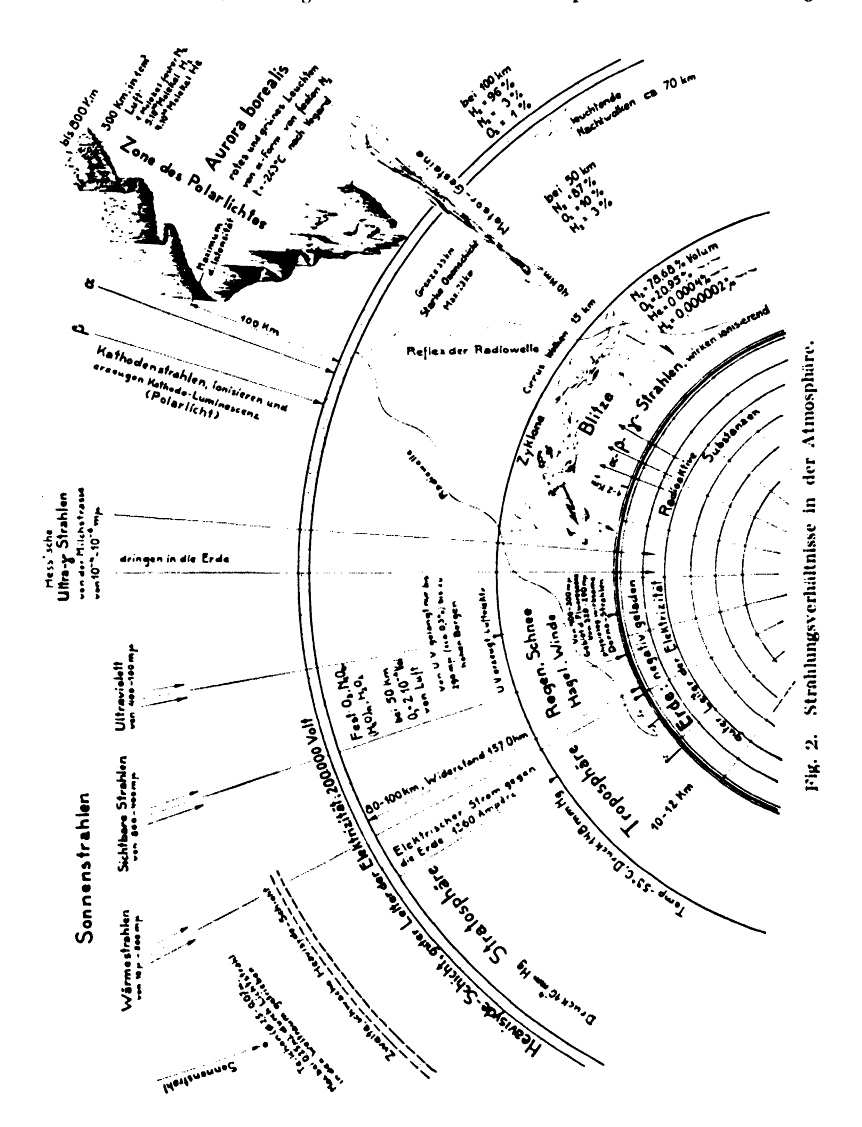


Fig. 2. Strahlungsverhältnisse in der Atmosphäre.

Nach Gehrcke soll auch dieser feine Sand + Eisenoxyd-Staub beim Einatmen auf Asthma, Lungenkrankheiten usw. heilend wirken.

Es tritt noch eine merkwürdige, sehr seltene Erscheinung auf, das sind die sogenannten Kugelblitze, die entweder einzeln, manchmal in Form einer Perlenschnur, oder anders geformt, auftreten. Im Gegensatz zu den normalen Blitzen bewegen sie sich langsam, meist mit

den Luftströmungen, beim Anstoßen an Gegenstände explodieren sie, und es scheint, daß sie auch phosphoreszieren. Es ist schwer, aus den Erzählungen allerlei Art sich ein klares Bild über dies Phänomen zu verschaffen, aber das Gefühl spricht dafür, daß das ein konzentrierter Ozonwirbel sein könnte. Der kann leuchten, sich langsam bewegen und auch explodieren.

Durch die Atmosphäre, die so voll von verschiedenen Körpern, wie Wasserdampf, Wassertropfen, Schnee, Staub, CO_2, O_2 usw. ist, gelangt nicht viel Ultraviolett-Licht zur Erde. Nur unter ganz besonders günstigen atmosphärischen Verhältnissen, wenn, wie man zu sagen pflegt, der Himmel besonders rein ist, was meist nach längeren Regen- oder Schneefallperioden eintritt, kann die Strahlung zur Erdoberfläche bis zu dem Ende des längeren Ultravioletts, d. h. 300 mμ, gelangen. Auf hohen Bergen, z. B. dem Mount Everest, kann sich die Grenze bis 290 mμ erstrecken. Das kürzere Ultraviolett wird schon in den höheren Schichten der Stratosphäre vom Sauerstoff absorbiert, der sich in O_3 verwandelt; das letztere absorbiert das weitere Ultraviolett. Der Ozongehalt der Atmosphäre entspricht nach Meyer [1]) und seinen Mitarbeitern einer Schichtdicke von 3 mm reinem Ozon bei Atmosphärendruck. Die maximale Konzentration befindet sich in der Höhe von etwa 25—30 km; bei 45 km ist sie fast null. Da die Ultraviolettabsorption sehr stark ist, so wird schon von dieser Ozonmenge bis etwa 220 mμ, wo die Durchlässigkeit wieder genügend stark wird, alles absorbiert. Von etwa 205 mμ beginnt die Absorption von O_2, so daß nur das Ultraviolett von 220 bis 210 mμ von der Atmosphäre durchgelassen werden kann, was auch mit sehr empfindlichen Meßmethoden konstatiert wurde. Eine starke Vergrößerung der Durchlässigkeit in dem äußersten Ultraviolett könnte von katastrophaler Wirkung auf unser Leben werden. Das schnelle Aussterben der Saurierarten wird von Wilser z. B. durch plötzliche Änderung der Lichtverhältnisse in der Atmosphäre erklärt. In den oberen Schichten können sich durch chemische Ultraviolettwirkung noch N_2O_4 und H_2O_2 bilden. Da die Temperatur in den hohen Schichten ziemlich niedrig ist, so könnten sich diese Substanzen, wenn nicht in festem, so doch in kondensiertem Zustande befinden. Man muß noch berücksichtigen, daß diese Verbindungen alle blau gefärbt sind, besonders Ozon, das in fester Form tief violettblau aussieht; festes N_2O_4 [2]) ist stark blau und H_2O_2 hell blau. Wasser in sehr großen Schichtdicken ist ebenfalls blau bis blau-grün; ebenso verhält sich auch der Sauerstoff. Wie gesagt, kann kein Ultra-

[1]) E. Meyer u. Mit. Helv. Acta Physica, 7. 670 (1934); Nature, **134**, 535 (1934); vergl. auch P. Gölz, Umschau, **39**, 502 (1925).

[2]) Rao und Dhar, Z. anorg. Ch. **199**, 472 (1931); O. Wulf, Jour. Amer. opt. Soc. **25**, 231 (1935).

violett von 290 bis 200 mμ und weiter in nennenswerten Quantitäten zur Erde gelangen. Aber gerade das ultraviolette Gebiet von 280 bis 320 mμ, das sogenannte physiologische Dornogebiet, ist von besonderer Bedeutung für den menschlichen Organismus, weil es das Erythem erzeugt und bei langer oder intensiver Wirkung eine starke Erschütterung des ganzen Organismus hervorruft. Dieser Teil wird im Vergleich zu den sichtbaren Strahlen nur in sehr geringer Intensität durchgelassen, und die Wellengrenze ist noch dazu gegen jede Unreinheit der Atmosphäre sehr empfindlich, so daß nur unter besonders günstigen atmosphärischen Verhältnissen oder auf sehr hohen Bergen die volle Wirkung dieser Dornostrahlen eintreten kann. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß in seltenen Fällen in der Atmosphäre, wie man sagen könnte, Löcher, d. h. Stellen starker Durchlässigkeit für Ultraviolett, für relativ kurze Zeit entstehen können, weil die Atmosphäre kein stabiles, sondern ein sehr bewegliches Gebilde darstellt. Aber derartige Fälle müssen sehr selten sein, kurz dauern und können deshalb von keiner nennenswerten Wirkung sein. Höchstens einen Forscher könnten sie bei seinen Messungen in Bestürzung bringen. Auch die Reflexion der Strahlen durch Schnee, Sand, Wolken, Wasseroberfläche usw. muß berücksichtigt werden. So reflektiert z. B. nach Hulburt[1]) Schnee das Ultraviolett viermal so stark wie Sand. Von ihm wurden die Reflexionsvermögen auch von Quarzpulver, Gips, Papier, Stoffen, Pulver allerlei Art usw. im Intervalle von 700 bis 300 mμ näher untersucht.

Ein noch kürzeres Ultraviolett und Röntgenstrahlen sendet die Sonne nicht aus. Nur aus der Milchstraße, wo vermutlich neue Materie und neue Welten entstehen, d. h. Prozesse mit Energien von ganz anderer Größenordnung als die uns bekannten chemischen und auch radioaktiven Prozesse verlaufen, kommt zu uns eine Strahlung von enorm großer Energie, d. h. großer Frequenz, daher sehr kleinen Wellenlängen, die von 10^{-4} bis 10^{-6} mμ schwanken. 10^{-6} mμ, d. h. 10^{-13} cm, dürfte vielleicht die Grenze des Spektrums sein (vgl. S. 7, Anm. 1). Da diese Strahlen noch viel kleinere Wellenlängen besitzen als die Röntgenstrahlen, so müssen sie dementsprechend auch noch durchdringender als diese sein. Und das ist auch der Fall. Sie können mehrere Meter dicke Bleiplatten durchdringen, und von einer Wasserschicht von 200 m werden sie nicht vernichtet. Die Erde wird daher ständig von ihnen bestrahlt. Ob diese Strahlung nur aus Wellenstrahlung oder auch noch aus sehr durchdringender Korpuskularstrahlung besteht, ist noch nicht entschieden. Wahrscheinlich ist beides der Fall. Die Energie dieser Strahlen pro Photon ist ja sehr groß, ihre Dichtig-

[1]) E. Hulburt, Jour. Opt. Am. Soc. **17**, 23 (1928).

keit, d. h. Intensität, aber ist sehr gering. Es sind noch keine ganz genauen Berechnungen darüber gemacht worden, welche Wärmequantität von diesen Strahlen der Erde geliefert wird. Schätzungsweise ist sie von derselben Größenordnung wie die des gesamten Sternenlichts (s. S. 69). Ein Teil wird auch von der Atmosphäre aufgehalten und bewirkt eine Ionisation derselben. Ein sehr geringer Teil wird auch von unserem Organismus absorbiert. Ob dabei irgendeine physiologische Wirkung ausgeübt wird, weiß man nicht, weil noch keine entsprechenden Versuche angestellt wurden. Ob diese Strahlen auch den radioaktiven Zerfall in der Erde irgendwie beeinflussen können, ist ebenfalls nicht bekannt. Und es wäre doch interessant festzustellen, ob unsere Geschicke mit den Prozessen, die sich im weiten Universum abspielen, irgendwie kausal verbunden sind!

Das längere Ultraviolett von 300 bis 400 mμ ist im Sonnenlichte genügend intensiv vertreten. Seine Intensität ist sehr von der Witterung abhängig. Auf hohen Bergen und an den Meeresküsten des Südens, wo die Luft am reinsten ist, ist es auch am stärksten. In Steppengegenden, in den Sandwüsten, wo die Atmosphäre voll von feinem Staub ist, ist es am schwächsten. Da dieses Strahlungsgebiet die Eigenschaft besitzt, die Fluoreszenz zu erregen, so kann deren Intensität auch als praktisches Maß für die Charakterisierung der Intensität dieses Ultravioletts dienen. Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Fluoreszenz in der organischen Natur eine sehr verbreitete Erscheinung. Man könnte sagen, die ganze Natur leuchtet in den verschiedensten Farben den ganzen Tag, solange die Sonne das Ultraviolett sendet. Nur unser Auge ist ein zu unvollkommener Apparat, als daß es diese Erscheinungen unbewaffnet sehen könnte. Könnten wir vor die Sonne ein Ultraviolettfilter vorschieben, so würden wir ein märchenhaftes Bild erhalten. Es ist anzunehmen, daß diese Erscheinung auch irgendeine biologische Bedeutung hat, die uns noch ganz unbekannt ist. Das sichtbare Licht wird am wenigsten von der Atmosphäre geschwächt. Nur die blauen und violetten Strahlen werden von den feinen Teilchen, die in der Atmosphäre vorhanden sind, nach dem Rayleighschen Gesetze $I = \frac{a}{\lambda^4}$ diffus gestreut, wo I die Intensität des gestreuten Lichtes bedeutet. Die Streuung verschwindet im U. R. (s. Fig. 23, Rawling, a. a. O. S. 45). Das trägt sehr viel zu der blauen Farbe des Himmels bei. In der Stratosphäre hat man keinen blauen Himmel; hier sieht der Weltraum schwarz aus. Das direkte Licht ist dagegen gelblich gefärbt. Je tiefer die Sonne am Horizont steht, desto mehr tritt diese gelbe Farbe, die sogar in rotorange umschlägt, auf. Einen grünen Himmel hat noch niemand gesehen. Gerade das Grün, das dem Farbenteppich der Erde entspricht, tritt hier nicht hervor. Und wenn man noch

berücksichtigt, daß das Rot des Blutes komplementär zu diesem Grün ist, so ist es klar, daß alle diese Farbenverhältnisse nicht ohne Zusammenhang sind. Es sei hier auch auf die psychische Wirkung verschiedener Farben hingewiesen, die schon den alten Indern gut bekannt war. Grün wirkt im allgemeinen am wohltuendsten, Orangegelb erheiternd, Rot reizend, Blau beruhigend. Deshalb müssen auch die Farben der umgebenden Natur auf die Gemüter der Völker von Einfluß sein. Daß das sichtbare Licht und hauptsächlich die orangeroten Strahlen die Assimilation bewirken, ist eine sehr bekannte Tatsache; von dem Mechanismus dieses Vorgangs wird noch öfters in diesem Buche die Rede sein. Die Wärmestrahlen werden ziemlich stark von den Wasserdämpfen und der Kohlensäure der Luft aufgehalten und tragen viel zur Erwärmung der Atmosphäre bei; sie verhindern auch die Rückstrahlung der Wärme von der Erdoberfläche. Besonders stark absorbiert CO_2 die Linie 14,7 μ in dem Wärmestrahlengebiet. Natürlich sind diese Erscheinungen in hohem Grade von der Bewölkung des Himmels abhängig. Elektrische Wellen, die zu uns aus dem Weltraum kommen, sind noch nicht festgestellt worden. Außer diesen Strahlungen, die von außen zu uns gelangen, strahlt die Erde selbst bestimmte Strahlen aus. Diese Strahlung rührt von dem Zerfall der radioaktiven Elemente her, die sich in der Erdkruste und z. T. in der Atmosphäre befinden. Es sind das α-, β- und γ-Strahlen, von denen die γ-Strahlen, die den Röntgenstrahlen wesensgleich sind, am weitesten in die Atmosphäre eindringen. So sieht man, wie der Mensch, die Tiere und Pflanzen und überhaupt alle Lebewesen auf der Erdoberfläche ständig der Wirkung eines Stromes von verschiedenen Strahlungen unterworfen sind, deren biologische Bedeutung noch sehr wenig erforscht ist. Da liegt noch ein enormes Arbeitsfeld vor uns, und die schöne und dankbare Aufgabe der Photochemie ist es, dabei behilflich zu sein.

Außer der Wellenstrahlung sind in der Atmosphäre noch elektrische Korpuskularstrahlen (Elektronen), ferner Ionen verschiedener Gattungen (Luftelektrizität) und elektrische Strömungen allerlei Art vorhanden, die alle sicherlich auch bestimmte biologische Wirkungen auf die Pflanzenwelt und die lebenden Organismen ausüben, und über die wir ebenfalls noch sehr wenig wissen. Die Korpuskularstrahlung der Sonne, die z. T. aus freien Elektronen besteht, erzeugt wahrscheinlich die sogenannte Heaviside-Schicht, die sich als eine leitende Schicht in einer Höhe von etwa 100 km in der Atmosphäre befindet und die sich dadurch bemerkbar macht, daß an ihr die Radiowellen ebenso wie an einer Metallhülle reflektiert werden.

Die Heaviside-Schicht und die Grenzschicht der Troposphäre darf man nicht als etwas geometrisch streng Begrenztes ansehen. Diese Schichten sind in bestimmten Grenzen beweglich und können auch

Löcher aufweisen, d. h. Stellen großer Durchlässigkeit für alles, was sie sonst festhalten und nicht zur Erde durchlassen.

In den oberen Schichten der Stratosphäre (in einer Höhe von 100 km und mehr, gelegentlich bis etwa 600 km) ist der Sitz jener merkwürdigen Leuchterscheinung, die unter dem Namen des Nordlichtes oder Polarlichtes (Aurora borealis) bekannt ist, deren prachtvolles Farbenspiel von Rot zu Grün und umgekehrt (in höheren Schichten auch violett und grau-violett) so geheimnisvoll auf das menschliche Gemüt wirkt, und die bis in die letzte Zeit als ein unerklärliches Naturgeheimnis galt. Ein guter, empfindlicher Spektrograph und verschiedene sinnreiche Versuche haben schließlich das tausendjährige Geheimnis gelüftet. Besondere Verdienste hat sich dabei der norwegische Forscher Vegard erworben. Das Nordlicht entsteht dadurch, daß die zu den oberen Teilen der Atmosphäre gehörenden Teilchen durch Strahlen, die von der Sonne kommen, vor allem durch Elektronenstrahlen, zum Leuchten angeregt werden. Die Frage ist, was da leuchtet. Man kennt einige 30 Spektrallinien, die im Nordlicht vorkommen und die teils schwächer, teils stärker sind. Die Aufgabe war, sie zu identifizieren, d. h. dasjenige chemische Element anzugeben, das sie aussendet. Merkwürdigerweise hat gerade die stärkste Linie des Nordlichtspektrums, die helle grüne Linie ($\lambda = 557{,}7\ m\mu$) der Identifizierung den stärksten Widerstand geleistet. Früher schrieb man sie einem unbekannten Element Geokoronium zu. Die Forschungen Vegards haben gezeigt, daß ein Teil der Nordlichtlinien dem Stickstoff angehört; er hatte es auch wahrscheinlich gemacht, daß die grüne Hauptlinie von Stickstoffteilchen herrührt, die sich in den großen Höhen auf einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunkts des Stickstoffs befinden, so daß die Atome nicht mehr gewöhnliche Molekeln bilden, sondern mit der für die feste Form charakteristischen Bindung zusammentreten. Vegard suchte seine Ansicht durch Versuche zu erhärten, bei denen er festen Stickstoff durch Kathodenstrahlen zum Leuchten anregte. In neuester Zeit ist aber gezeigt worden, daß die grüne Nordlichtlinie nicht mit der experimentell erzeugten Stickstofflinie identisch ist, daß sie vielmehr dem Sauerstoff zuzuschreiben ist, dessen Molekeln sich in einem besonderen Anregungszustand befinden. Auch manche andere Linien gehören dem Sauerstoff an.

Auch andere Forscher wie Störmer, Paulson, MacLennan, Schrum usw. haben sich bei dieser Erforschung große Verdienste erworben. Das Nordlicht erscheint in Form von Draperien, Korona, Schichten usw., die rund um den Nordpol eine große, breite Spirale bilden. Wenn man sich an die bekannten Schulversuche erinnert, daß ein parallel einem Magnetstab frei hängender Metallfaden sich um den Magnet spiralförmig windet, falls ein Strom durch den Faden

fließt, oder daß ein leuchtender Faden in einem Geißlerrohr, in dem ein Stabmagnet sich befindet, sich ebenfalls spiralförmig windet, so liegt die Erklärung der Polarlichtspirale nahe. Die magnetischen Kraftlinien der Erde wirken ebenso, als ob sich in der Erdachse ein großer Magnetstab befände. Die Kathodenstrahlen der Sonne winden sich spiralförmig um diese magnetische Achse, und da ihr Weg durch das Leuchten der Luftteilchen gekennzeichnet wird, so erscheint auch das Nordlicht wie um den Nordpol gewunden. Von Birkeland und Störmer wurde diese Erscheinung im Laboratorium im kleinen nachgemacht und photographisch fixiert, indem sie auf einen Kugelmagneten, der die Erde darstellt, im Vakuum Kathodenstrahlen fallen ließen. Auch manche anderen Erscheinungen am Himmel, wie z. B. die leuchtenden Nachtwolken, konnten auf ähnliche Weise erklärt werden. Diese Enträtselung des Nordlichtgeheimnisses kann als ein Schulbeispiel dafür dienen, wie das Experiment das »Alpha« und »Omega« der Naturforschung war, ist und immer bleibt; die Theorien und die Mathematik müssen nur als mehr oder weniger gute Hilfsmittel dazu bewertet werden.

III.

Die charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Strahlenarten.

1. Einleitung.

Da die Hauptaufgabe der Photochemie in dem Erforschen der Wechselwirkungen zwischen der strahlenden Energie und der chemischen Energieform (Materie) besteht, so interessieren uns in erster Linie die Strahlenarten, die solche Wechselwirkungen ergeben, die für unser praktisches Leben von besonderem Werte sind. Aus diesem Grunde fällt die nähere Beschreibung der Eigenschaften der elektrischen und kosmischen Strahlen fort. Die Röntgenstrahlen und das Gebiet zwischen ihnen und dem Schumannschen Ultraviolett sind für uns auch von geringerem Interesse und werden bei Gelegenheit nur kurz erwähnt.

Die Möglichkeit und die Stärke einer Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie hängt in erster Linie davon ab, ob und in welchem Maße die auffallende Strahlung von der Materie aufgenommen (absorbiert) wird. Denn eine Strahlung, die unbeeinflußt durch die Materie hindurchgeht, wirkt auf diese nicht ein. Die Größe der Absorption hängt sowohl von der Wellenlänge wie von der chemischen Konstitution der Materie ab. Besonders groß ist sie dann, wenn die Schwingungszahl der Strahlung in der Nähe einer Schwingungszahl liegt, die zu einer Schwingung eines der in den Atomen oder Molekeln vorhandenen Elektronen gehört (Resonanzwirkung). Die Bahnen der Elektronen sind von der Größenordnung der Atom- bzw. Molekelradien. Bewegten sich die Elektronen mit Lichtgeschwindigkeit, so wären die ihren

Bewegungen entsprechenden Wellenlängen von der gleichen Größenordnung; da sie sich tatsächlich langsamer bewegen, sind die Wellenlängen etwas größer. Aus dieser Überlegung wird sofort die Tatsache verständlich, daß die Höhenstrahlung, deren Wellenlänge sehr klein gegenüber den Atomradien ist, außerordentlich durchdringend ist, und daß sie erst von großen Schichtdicken merklich absorbiert wird. Die Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge von der Größenordnung der Atomradien ist, werden vor allem von den Elektronen des inneren Teils der Atomhülle aufgenommen. Die Absorption für Röntgenstrahlen ist um so größer, je dichter das Element ist; aber auch bei Umrechnung auf gleiche Massenschichten ist sie bei Elementen hoher Ordnungs- oder Kernladungszahl (z. B. Blei) außerordentlich viel größer als bei Elementen niedriger Ordnungszahl (z. B. Aluminium) und bei organischen Körpern, die vor allem Elemente niedriger Ordnungszahl wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff usw. enthalten.

Die Elektronen der äußeren Atomhülle absorbieren vor allem ultraviolettes und sichtbares Licht. Tatsächlich ist auch das Gebiet dieser Strahlen das Gebiet stärkster chemischer Wirksamkeit. Die Wärmestrahlen stellen in mancher Hinsicht schon einen Übergang zu den kurzwelligen elektrischen Strahlen dar, die ihrerseits durch alle elektrischen Nichtleiter hindurchgehen. Als Übergangsgebiet weisen die Wärmestrahlen manche charakteristischen neuen Eigenschaften auf, wie wir gleich sehen werden.

In unseren Betrachtungskreis fallen also hauptsächlich die Wärme-, die sichtbaren und die ultravioletten Strahlen, deren Eigenschaften wir jetzt kurz beschreiben wollen.

2. Ultrarot- und Wärmestrahlen.

Da die Wärmestrahlen ganz dicht an der Grenze der elektrischen Strahlen liegen, so war es, wie gesagt, zu erwarten, daß sie auch eine starke Durchlässigkeit gegenüber den nichtmetallischen Körpern ergeben werden. Das erste Anzeichen dafür gaben die Versuche der Firma Kodak (1925), der es gelungen war, die neuen Farbstoffe Neozyanin und Kryptozyanin (s. S. 856) herzustellen, mit denen man die photographischen Platten für das ultrarote Gebiet des Spektrums empfindlich machen konnte. Dies kann erstens als ein Beispiel einer chemischen Wechselwirkung zwischen den ultraroten Strahlen und der Materie dienen [1]). Zweitens hat sich herausgestellt, daß man mit Hilfe dieser Platten durch Dunst auf weite Entfernungen photo-

[1]) Nach Amati (Ann. chim. applicata **22**, 203, 1932) sollen auch kurze elektrische Strahlen auf Glykose, Glyzerin, Phenylglyoxal, Methylenglykol, HJ zersetzend wirken.

graphieren kann. Die ersten derartigen Photographien rühren ebenfalls von Kodak her. In den Fig. 3 und 4 ist ein seltenes Bild einer Aufnahme einer Bergspitze in einer Entfernung von 180 km über Wolken-



Fig. 3. Ausblick vom „Sljeme"-Berg bei Zagreb (1 km Höhe) auf Triglav (1), Julische Alpen, Entf. 180 km; Steiner Alpen (2), Entf. 110 km. Unten Nebelmeer von 600 bis 700 m Höhe. Expos. 1 Sek. Aufnahme von Max. Plotnikow jr. am 17. XII. 32.



Fig. 4. Dasselbe etwa 6mal linear vergrößert. Die Spitze des Triglav tritt klar hervor.

meer angeführt. Da der Dunstnebel aus einer Suspension sehr feiner Wasserteilchen besteht und die Durchlässigkeit im Ultrarot bis auf Hunderte von Kilometern ging, so lag es nahe anzunehmen, daß auch große Moleküle in verdichteter Form, wie es bei den organischen Körpern der Fall ist, für diese Strahlen durchlässig sein werden. Da die organischen Körper infolge ihrer verschiedenen Molekulargröße und Struktur eine verschiedene Durchlässigkeit haben müssen, so folgt, daß ein Konglomerat derartiger inhomogener Körper auch eine inhomo-

gene Durchlässigkeit zeigen muß. Mit anderen Worten, wir müssen, falls wir hinter dem bestrahlten Körper die photographische Platte stellen, eine Schattenphotographie erhalten, die äußerlich zwar den Röntgenbildern ähnlich sein wird, aber sonst ganz etwas anderes darstellt. Diese Schlußfolgerung hatte Plotnikow gezogen und tatsächlich auch die ersten Ultrarotschattenphotographien 1928 experimentell entdeckt.

Aber nicht nur im durchgehenden, sondern auch im reflektierten Lichte könnte man die Inhomogenität der Zusammensetzung organischer Körper in dünner Schicht auf diese Weise feststellen, deren Deutung weiter unten folgt. Die verschiedenen praktischen Anwendungen dieser Erscheinung ergeben sich von selbst. Man kann Fälschungen von Dokumenten konstatieren, verwaschene Schriften auf alten Tonscherben, die verschmierten Zeichen auf Mumienbinden, auf alten Pergamenten, auf verkohlten Schriftstücken, Zusammensetzung der Kohlenschliffe verschiedener Sorten (Klinger, Walker u. a.), trübgewordenen Daggucrrotypien, übermalten Bildern, Fresken rekonstruieren, den Inhalt des geschlossenen Briefes, Krankheitszustände im Organismus, Blutvergiftung durch CO (Fröhlich), Fossilien auf Braunkohle und Steinen usw. feststellen. So hat z. B. Bawden gefunden, daß die kranken und gesunden Blätter von Kartoffeln im U. R.-Lichte charakteristische Unterschiede ergeben, indem die kranken Stellen viel dunkler erscheinen, während man im gewöhnlichen Lichte keinen Unterschied sieht. Bei Tabakblättern ist das Umgekehrte der Fall. Die Versuchsmethodik läßt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig. In eine Dunkelkammer Fig. 5 wird durch eine Öffnung der Wand, vor die ein Ultrarot-Glasfilter von Schott gesetzt ist, starkes Bogen- oder Sonnenlicht hineingelassen. Die zu untersuchenden Objekte werden entweder im reflektierten ultraroten Licht photographiert, oder sie werden einfach auf die Ultrarot-Platte mit Kollodiumfolie als Unterlage, um den direkten Kontakt des Objekts mit der Emulsion zu vermeiden, gelegt und belichtet. Die weitere Behandlung der

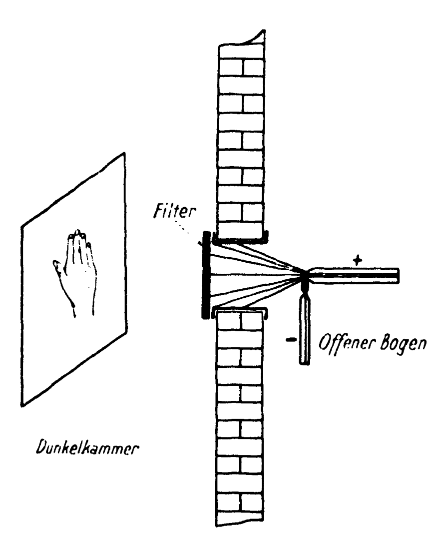


Fig. 5. Photographie im ultraroten Licht.

Ultrarot-Platten ist ganz dieselbe wie bei den gewöhnlichen Platten. Ihre Empfindlichkeit ist nur wenig schwächer als die der einfachen Platten. Will man nur im reflektierten Licht aufnehmen, so genügt es, vor das Objektiv der Kamera ein Ultrarotfilter zu stellen und das Objekt mit gewöhnlichem starkem Lampen- oder mit Tageslicht zu beleuchten. Die Möglichkeit, Schriftzeichen usw., die mit Harz, schwarzer Farbe, Rußschicht usw. bedeckt sind, mit Hilfe der ultraroten Strahlen hervorzuzaubern, rührt von ihrer Eigenschaft her, viele hochmolekulare Substanzen, ähnlich wie den Nebel, durchdringen zu können. Diese Körper sind für Ultrarot ebenso durchsichtig wie Glas für die sichtbaren Strahlen. Es ist anzunehmen, daß die noch längeren Wellen (bisher ist man bis $1{,}36\,\mu$ [1]) gelangt) noch durchdringender sein werden. Und wenn man noch entsprechend empfindliche Platten erfindet, so könnte man auch durch die weichen Körperteile des menschlichen Körpers photographieren, was von enormer Bedeutung für die Medizin wäre. Zur Illustration seien hier die charakteristischen Beispiele in Form der Abbildungen Fig. 6 bis Fig. 58 angeführt.

Aufnahmen beim Durchleuchten im U. R.

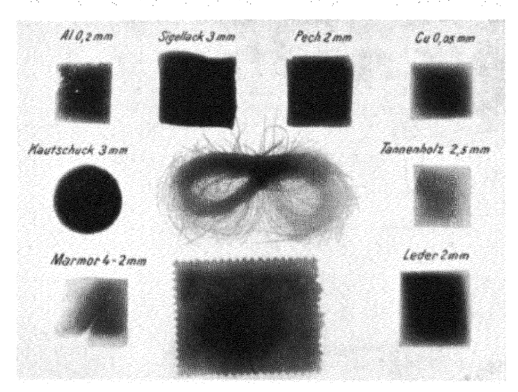


Fig. 6. Durchlässigkeit verschiedener Körper im Ultrarot. Marmor und Holz lassen besser durch als Gummi, Harze, Pech usw. Aufnahme von J. Plotnikow und Mitarb. am 3. Januar 1928. Kodak-Platten. Exp. 1 Sek.

[1]) Diese Plattensorte wird in der letzten Zeit von der Agfa hergestellt, verliert aber schnell ihre Empfindlichkeit. Sie muß in spezieller Packung bei der Temperatur von fester CO_2 transportiert werden und ist bei dieser Temperatur nur sechs Wochen haltbar. Nebenbei sei bemerkt, daß Abney (1880) eine blaue Silberbromidmodifikation hergestellt hat, die für Ultrarot empfindlich war, und daß er damit im Ultrarot spektrographische Aufnahmen ausgeführt hat.



Fig. 7. Erste Ultrarotschattenphotographie des Inhaltes eines geschlossenen, für sichtbares Licht vollständig undurchsichtigen Briefes. (J. Pl. u. Mitarbeiter. 3. Januar 1928.) Kodak-Platten. Exp. 0,1 Sek.

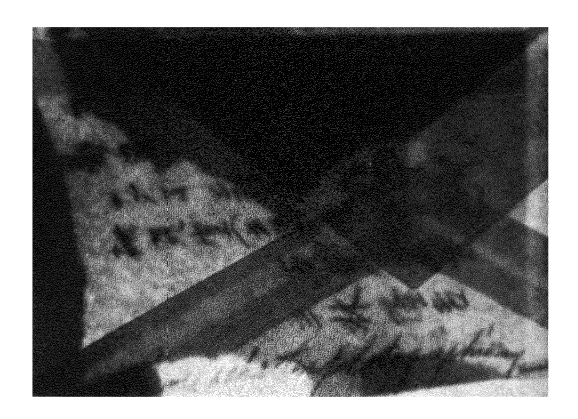


Fig. 8. Inhalt eines geschlossenen Briefes. (Nishigishi u. Mibayashi, Zagreb, 1931.) Agfa-Platten 730.

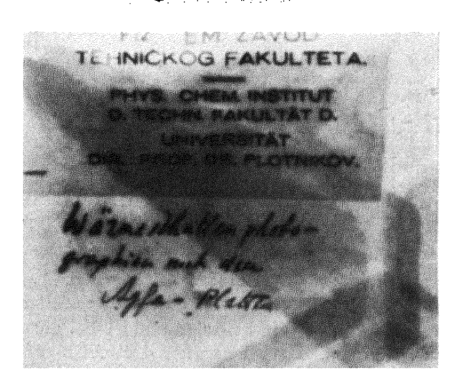


Fig. 9. Briefinhaltaufnahme. Spätere Aufnahme (J. Pl. u. Mit., 1928).

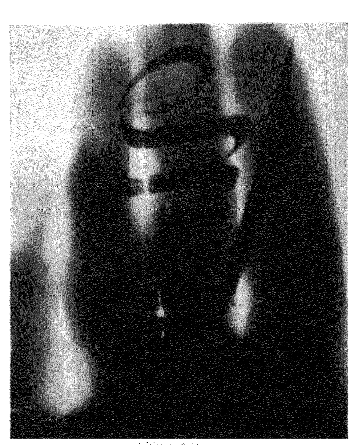


Fig. 13.

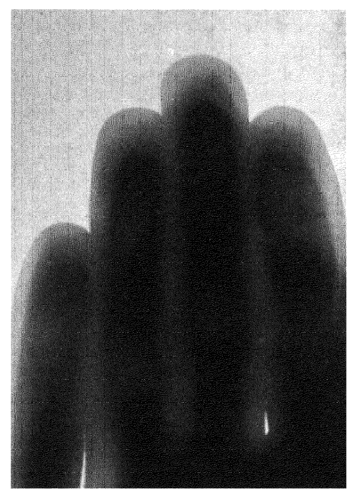


Fig. 14.

Fig. 13. Erste Schattenphotographie der Hand. Aufgenommen 3. I. 1928 von J. Plotnikow u. Mit. Unter der Hand befand sich Kollodiumfolie mit Goldlettern. Kodak-Platten. Exp. 2 Min. Somit konnte man die mit der Hand bedeckte Schrift lesen. — Fig. 14. Spätere Aufnahme einer Hand. Agfa-Platten. (J. Pl. u. Mit.)

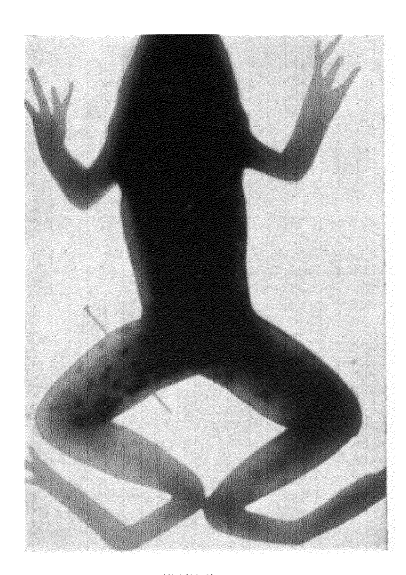


Fig. 15.

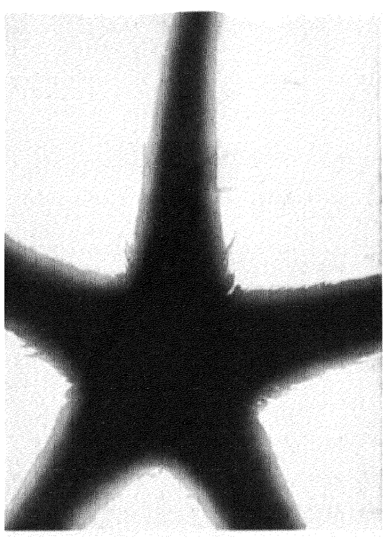


Fig. 16.

Fig. 15. Frosch lag mit dem Rücken auf der Platte. Die Pigmentflecken lassen die U.-R.-Strahlen schlechter durch als die Fleischmasse. Knochen sind unsichtbar. Agfa-Platten (P. Gjurić, Zagreb). — Fig. 16. Seestern (J. Pl. u. Mit.).

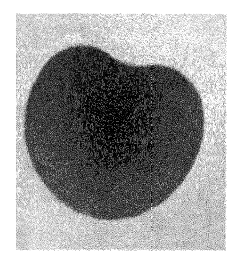


Fig. 17. Schnitt durch eine Kirsche. Der Kern ist dunkler (J. Pl. u. Mit.).

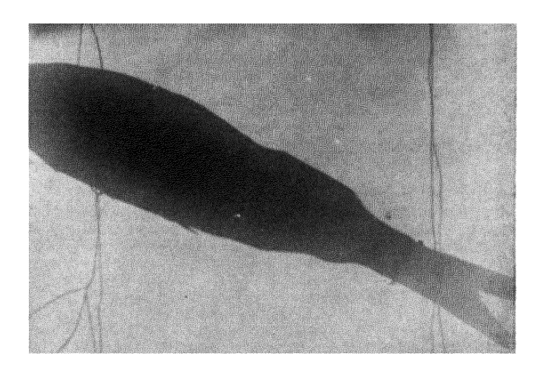


Fig. 18. Fischaufnahme (J. Pl. u. Mit.).

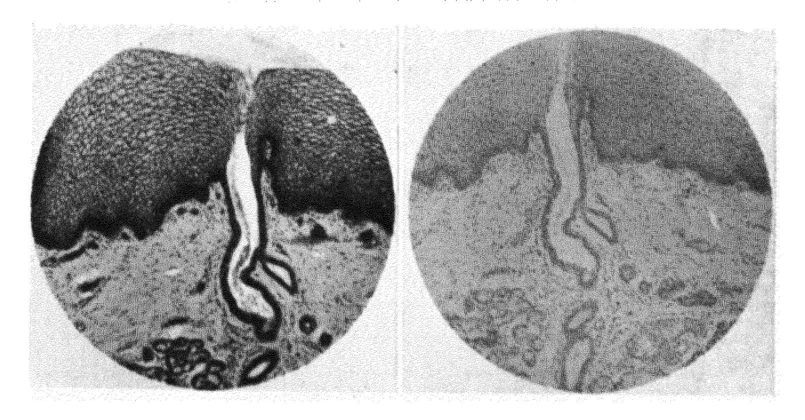


Fig. 19. Fig. 20.

Fig. 19. Mikrophotographische Aufnahme einer Menschenlippe von 20 mμ Dicke mit Perutzplatten. — Fig. 20. Dasselbe. — Ultrarotaufnahme mit Agfa-Platten 810 mμ von P. Gjurić, Zagreb.

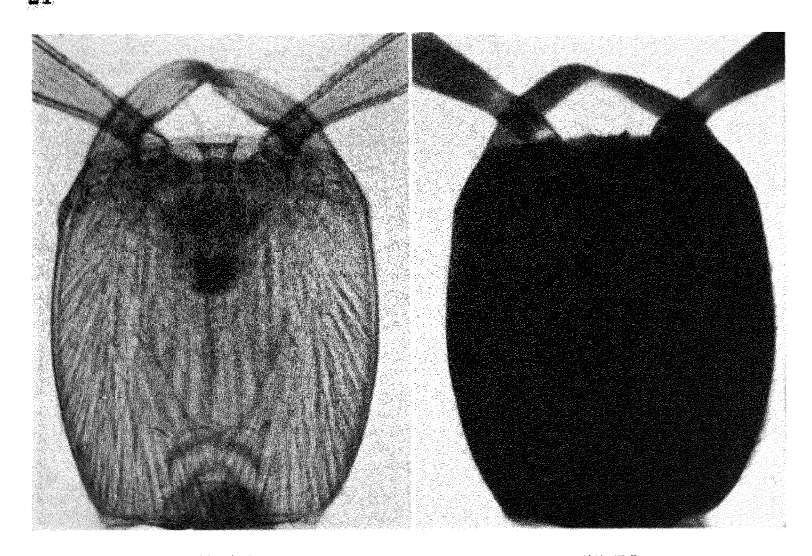


Fig. 21. Fig. 22.

Fig. 21. Ultrarotlichtaufnahme des Kopfes einer lebendigen Ameise Eciton sp. voı M. Jörg, Buenos-Aires. — Fig. 22. Dasselbe, weißes Licht.

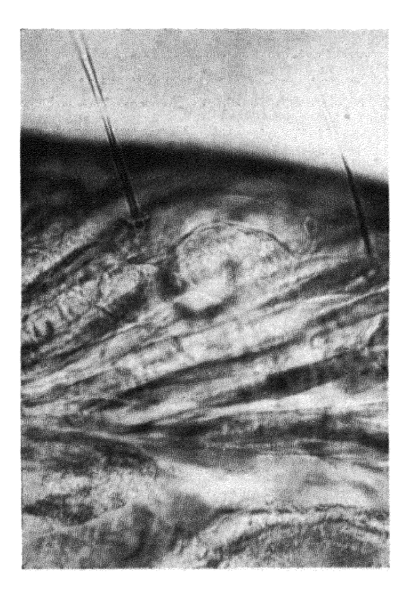


Fig. 23. Linse, Retina, Sehnerv des Auges derselben Ameise im U.-R. von M. Jörg, Buenos-Aires.

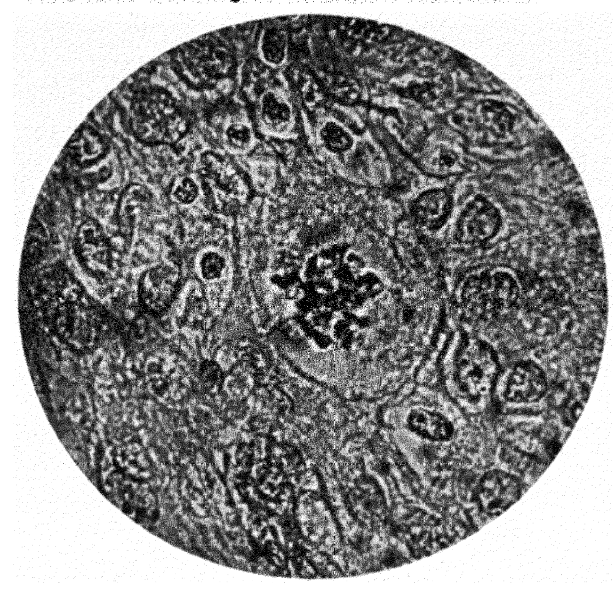


Fig. 24. Mitose in karzinomatösem Belag (Schnitt) im U.-R. nach Preissecker-Wien (Agfa-Platten).

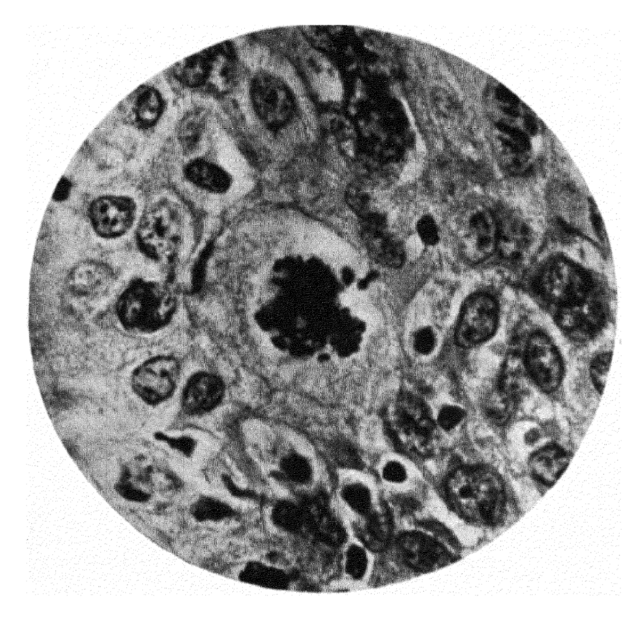


Fig. 25. Dasselbe in weißem Lichte.

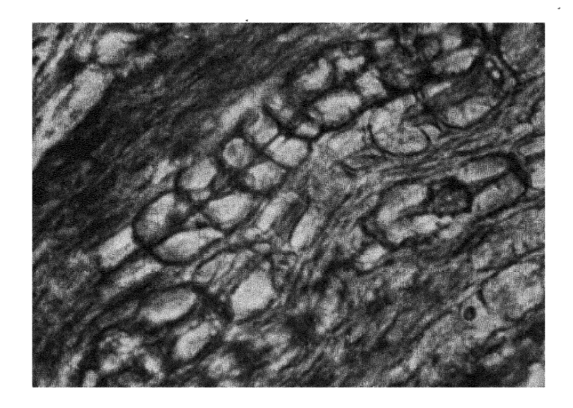


Fig. 26. Menschlicher markhaltiger Nerv supravital ohne Fixierung im U.-R. mikrophotographiert von M. Jörg, Buenos-Aires.

Aufnahmen beim Beleuchten mit U.-R.

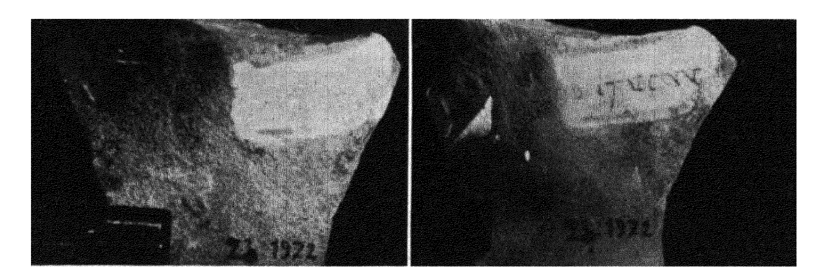


Fig. 27. Fig. 28.

Fig. 27. Griechische Vase in Tageslicht. — Fig. 28. Dasselbe in U.-R. Die Schrift tritt deutlich hervor. Dankwortt, Hannover.

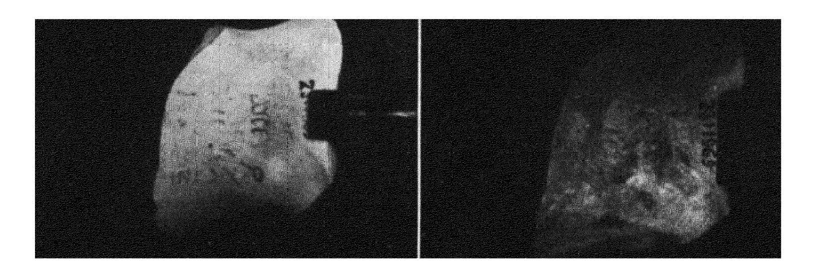


Fig. 29. Fig. 30.

Fig. 29. Griechische Vase im Tageslicht. — Fig. 30. Dasselbe im U.-R. Die Schrift tritt deutlich hervor. Dankwortt, Hannover.

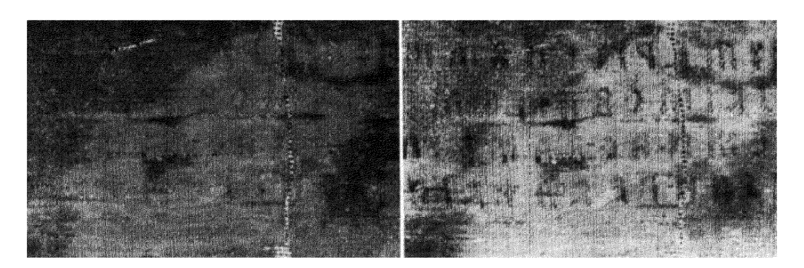


Fig. 31. Fig. 32.

Fig. 31. Binde einer altägyptischen Mumie (5000 Jahre alt) mit Harz verschmiert. In weißem Lichte keine Schrift erkennbar. (Zagreber Archäologisches Museum.) — Fig. 32. Dasselbe im U.-R. Klar treten die etruskischen Buchstaben hervor. Die Schrift muß von rechts nach links gelesen werden. Die ersten Probeaufnahmen wurden im Juli 1932 gemacht. (Šplait und Weber, Januar 1934, Zagreb.)

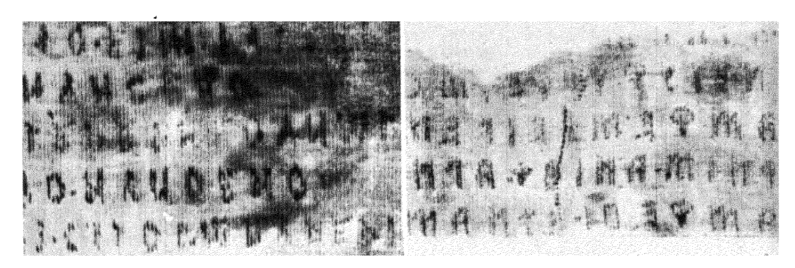


Fig. 33. Fig. 34.

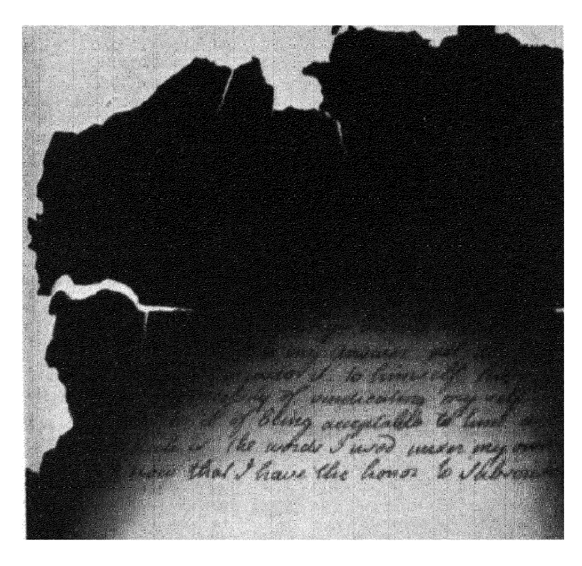
Fig. 33. Andere Stelle derselben Binde im U.-R. — Fig. 34. Dasselbe. Andere Stelle. Agfa-Platten verschiedener Sorten. Am meisten 730 hart und 810.



Fig. 35. Trüb gewordene Daguerrotypie in weißem Lichte.



Fig. 36. Dasselbe im U.-R. rekonstruiert durch Svenonius, Stockholm.



that I have the honor to

Fig. 37. Bei Feuersbrunst verkohltes Dokument vom Staatsgebäude in Albany, New York, bei Tageslicht aufgenommen.

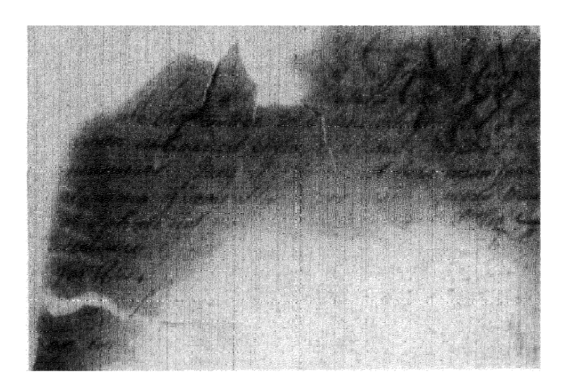


Fig. 38. Dasselbe im U.-R. Die früher lesbaren Stellen sind abgeblendet. Die Schrift der verkohlten Stellen kommt deutlich zum Vorschein. (L. Bendikson, Hundington Bibliothek in San Marino, Kalifornia).



AIORVM noſtrorur
gica natio negotiatio
cauſa peregrinas terra
cunque quæſtu conte
accurauit neceſſarias
[redacted] num vſque 1594
[redacted] mercatorum quidan
quadam ſeu ſocietate quatuor nauium in India oı
curare deliberarunt & conſenſerunt. Quod enim a



AIORVM noſtrorur
gica natio negotiatie
cauſa peregrinas terra
cunque quæſtu conte
accurauit neceſſarias

Fig. 39. Fig. 40.

Fig. 39. Eine Schrift, die durch die spanische Inquisition zensuriert wurde. Aus Collectiones Peregrinationum etc. von T. de Bry (1590—1630). — Fig. 40. Dasselbe im U.-R. (L. Bendikson, Hundington Library in San Marino, Kalifornia.)

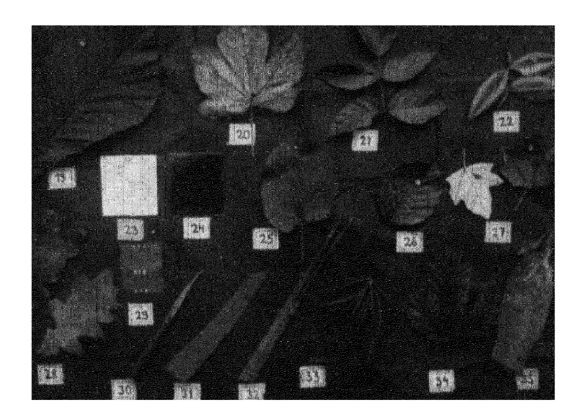


Fig. 41. Weißes Licht.

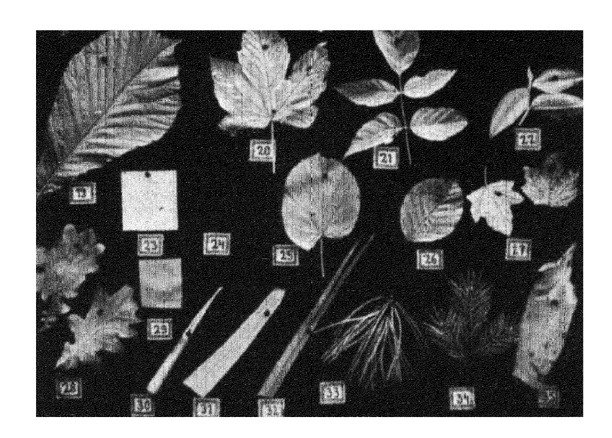


Fig. 42. Ultrarotlicht, Agfa-Rapid 730. Exp. 2—3 Sek. (Max. Plotnikow jr.).

Verzeichnis der Pflanzenblätter in den Fig. 41 und 42.

19. Roßkastanie.
20. Ahorn
21. Ahorn
22. Tradercantia-zebriko
23. Weißer Lack.
24. Grüner Lack
25. Linde.
26. Buche.
27. Silberpappel.
28. Eiche.
29. Grünes Papier (Einwicklungspapier des Kodak Panatomic-Films)
30. Wasserpflanze.
31. Iris.
32. Palme.
33. Kiefer.
34. Wacholder.
35. Agave.

Alle Blätter sehen hell aus, sog. Schnee-Effekt, weil das grüne Pigment Chlorophyll die ultra- und dunkelroten Strahlen sehr gut durchläßt, dagegen Plasma und andere Substanzen dieselben reflektieren. Eine konzentrierte alkoholische Chlorophyllösung kann im Notfall als ein guter Ultrafilter verwendet werden. (Max. Plotnikow jr.)

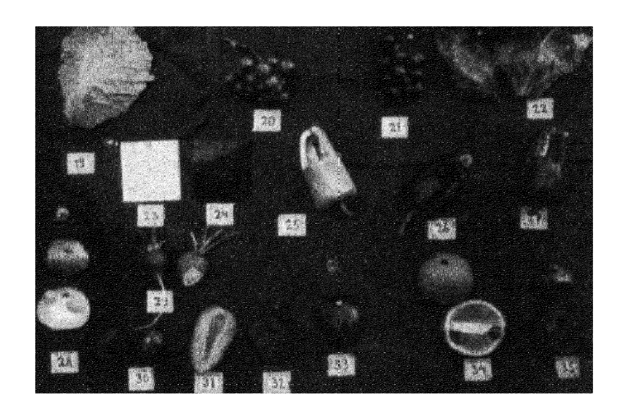


Fig. 43. Weißes Licht.

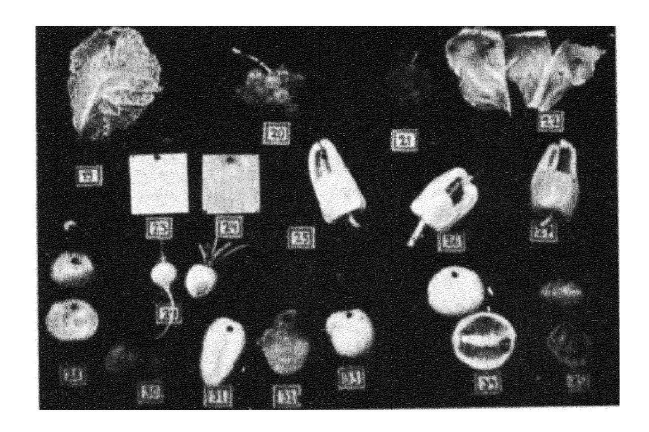


Fig. 44. Ultrarot. Agfa-Rapid 730. Exp. 2—3 Sek. (Max. Plotnikow jr.).

Verzeichnis des Inhalts der Fig. 43 und 44.

19. Grünes Kraut.
20. Weiße Trauben.
21. Schwarze Trauben.
22. Rotes Kraut.
23. Weißer Lack.
24. Miniumfarbe.
25. Gelber Paprika.
26. Roter Paprika.
27. Grüner Paprika.
28. Zwiebel.
29. Radieschen.
30. Pflaume.
31. Karotte.
32. Rotrübe.
33. Apfel.
34. Zitrone.
35. Tomate.

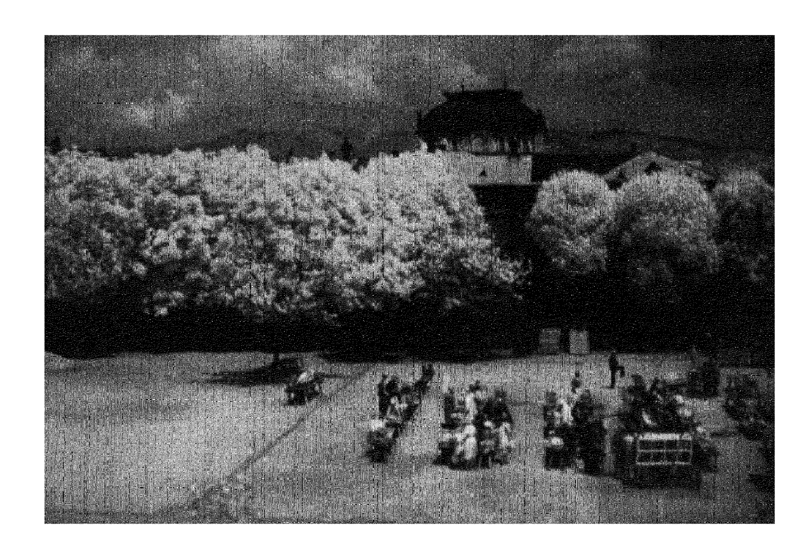


Fig. 45. Ultrarotaufnahme der grünen Kastanienbäume mit Agfa 960 mμ im Monat Juli. Die Blätter sind wie mit Schnee bedeckt. Auch die in etwa 15 km Entfernung liegenden grünen Berge sehen weißlich aus. (Śplait, Zagreb.) Die ersten Aufnahmen des grünen Laubs mit Ultrarot machte R. Wood schon im Jahre 1910.



Fig. 46. Ausblick nach dem 20 km entfernten Fiume. Tageslicht. Perutzplatten mit Gelbfilter. Blauer Himmel grau. Die rote Boje tritt als schwarzer Fleck auf.



Fig. 47. Dasselbe. Agfa-Platten 810 $m\mu$. Exp. 2 Sek. Blauer Himmel und Wasser sind schwarz. Die Boje erscheint als weißer Fleck. Die Steingebäude und das Grün treten hell auf. In der Ferne sieht man die grünen Berge. (Max. Plotnikow, jr.)

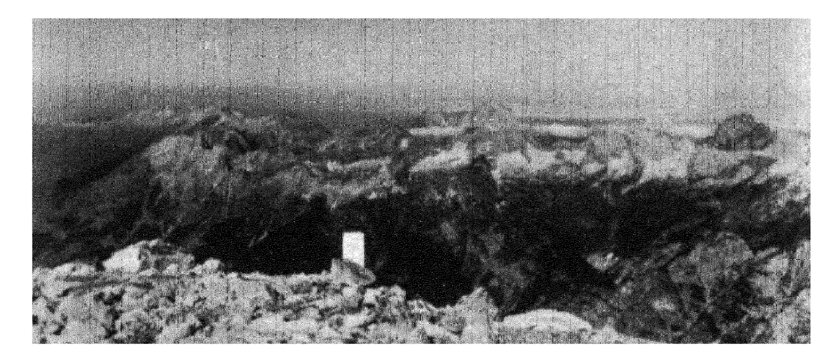


Fig. 48. Ausblick vom Triglav (2863 m) nach der Dolomitenkette (110 bis 150 km Entf.) Perutzplatte mit Gelbfilter.

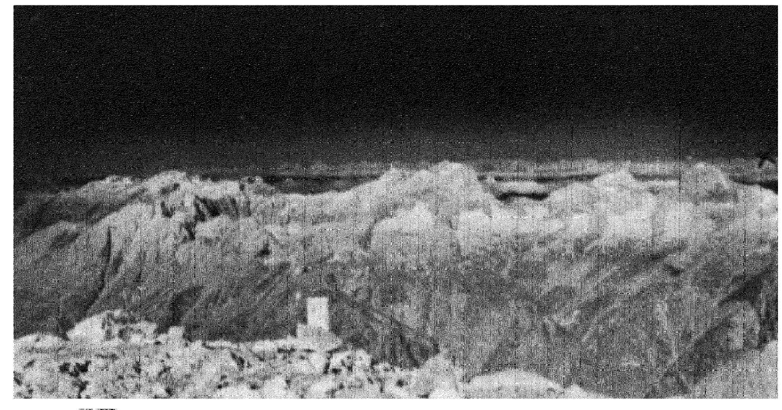


Fig. 49. Dasselbe. Ultrarot. Agfa-Rapid 810. Die Bergkette tritt scharf gegenüber dem schwarzen Himmel hervor. Exp. 4 Sek. (Max. Plotnikow jr.).

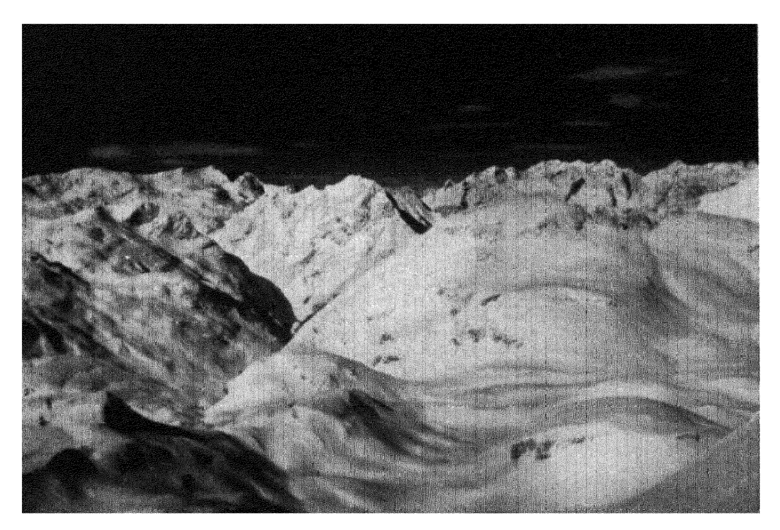


Fig. 50. Schneeberglandschaft von einer Höhe 1977 m (Bogatin) aufgenommen. Ilford-Ultrarot-Platten. Exp. 2 Sek. (Max. Plotnikow jr.).

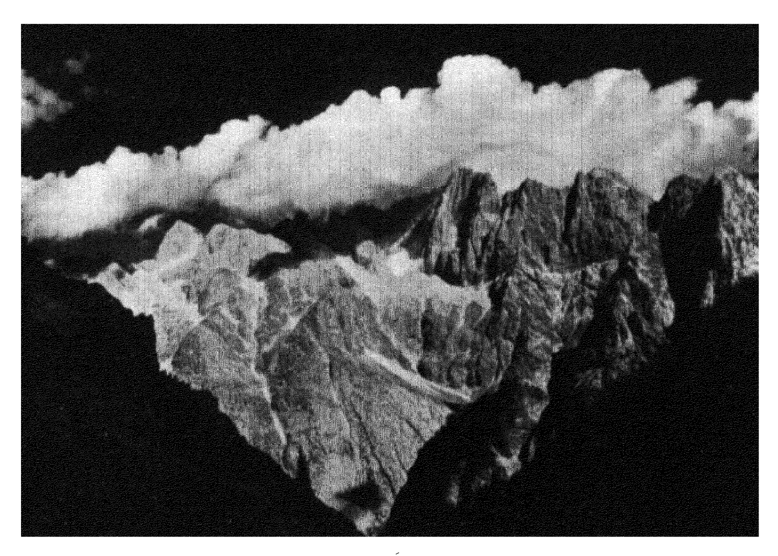


Fig. 51. Eine Berghöhe (Skrlatica von Vrsic). Agfa-Rapid 810 mμ. Scharfe Kontraste. Himmel schwarz. Exp. 3 Sek. (Max. Plotnikow jr.).



Fig. 52. Talausblick vom Sljeme (1000 m); in der Ferne (etwa 15 km) sieht man ein kleines Dorf. Kodak-Infrarotplatte, Type 144-P. Max. Empf. 860 mμ. Exp. 6 Sek. (Max. Plotnikow jr.)

Medizinische und biologische Anwendungen.



Fig. 53. Eine durch Krankheit stark vergrößerte Milz, in weißem Lichte aufgenommen. Die Krankheitsursache konnte nicht festgestellt werden.

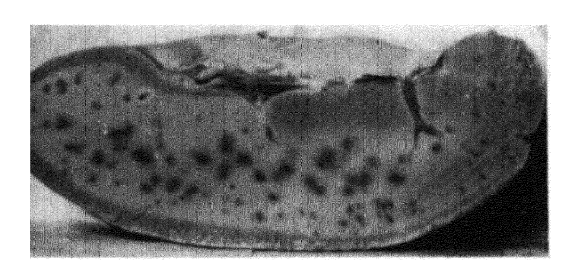


Fig. 54. Ultrarotaufnahme. Agfa 810 mμ. Es treten die herdigen Wucherungen an Stellen der alten Blutungszonen klar hervor (M. Jörg, Buenos-Aires, 1935).

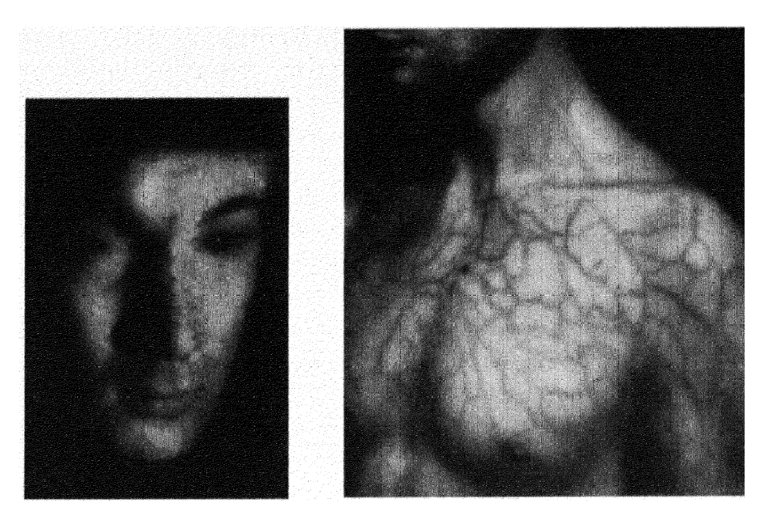


Fig. 55. Fig. 56.

Fig. 55. Ultrarotaufnahme eines Gesichts. Kodakplatten. Blau-graue Augen, blondes Haar treten dunkel auf. Gesichtzüge verschwommen. Exp. 2 Min. (I. Pl. u. Mit., 1928). — Fig. 56. Brustaufnahme eines gesunden Menschen in Ultrarot. Agfa 810 mμ. Krankheitszustände unter der Haut würden sofort erkennbar auftreten. (M. Jörg, Buenos-Aires, 1935).

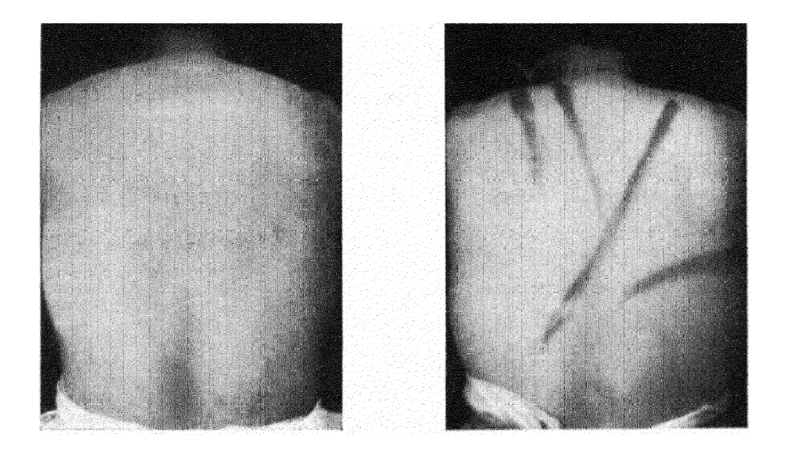


Fig. 57. Fig. 58.

Fig. 57. Rücken eines mit Gummischläuchen voll Sand gepeitschten Mannes. Im weißen Lichte sind keine Spuren davon zu erkennen. — Fig. 58. Dasselbe in ultrarotem Lichte. Agfa-Platten 810 mμ. Die gepeitschten Stellen treten klar hervor. (M. Jörg, Buenos-Aires, 1935).

Aus den oben angeführten Ultrarotphotographien bekommt man ein ganz eigenartiges Bild von den Eigenschaften dieser Strahlen. Der Himmel, das blaue Meerwasser und die blauen Augen erscheinen tief schwarz, die Steine und das Grüne, die Gebäude und die Schiffe hell. Man kann klare Bilder auf Entfernungen von einigen Hundert Kilometern durch Dunst erhalten. Je feiner das Korn der Emulsion ist, desto stärkere Vergrößerungen können wir erzielen. Man ist so zu einer Telephotographie gelangt. Die mit Ultrarot-Platten aufgenommenen Körper ergeben ganz andere Schwärzungsdifferenzen als die mit den einfachen Platten aufgenommenen. Briefgeheimnisse gibt es nicht mehr. Latente Krankheitszustände lassen sich sichtbar machen. Die gewöhnliche Maskierung des Geländes durch sichtbare Farbenanpassung ist unwirksam. Alle Unleserlichkeiten, Verschwommenheiten, die die unbarmherzige Zeit an Marmor, Gips, Ton, Scherben, Papyrussen, Binden, Druckschriften aller Art verursacht hat, und auch Falsifikate der neueren Zeit lassen sich rekonstruieren. Die Millionen Jahrelang in der Braunkohle verdeckten, kaum sichtbaren Pflanzen- und Tier-Fossilienreste lassen sich bis ins Einzelne rekonstruieren (Walton, Fröhlich) usw. In kurzer Zeit hat diese Entdeckung der Durchdringbarkeit hochmolekularer organischer Körper durch ultrarote Strahlen für eine Reihe wichtiger Arbeitsgebiete weittragende praktische Bedeutung gewonnen, wie Archäologie, Paläontologie, Kriminalistik, Biologie, Medizin, Aviatik und Landvermessung, Geologie, Mineralogie, Astronomie. Und dabei sind diese Zaubersachen nur mit Hilfe eines engen Spektralgebietes von 700 bis 900 $m\mu$ erreicht worden. Was für Wunder erwarten uns noch bei den längeren, nahe den elektrischen Strahlen liegenden Wellenlängen? Und wie hätte die Außenwelt ausgeschaut, wenn unsere Augen für diese Strahlen ebenso empfindlich wären wie für das weiße Licht? Die nächste Zukunft wird uns noch manches Überraschende in diesen neuen Forschungsgebieten bringen. Schon jetzt ist die Arbeitsmöglichkeit viel größer und mannigfaltiger als bei den Röntgenstrahlen. In dem schönen Buche von E. Woysche »Ultrarotlichttherapie« sind zahlreiche Beispiele der chemischen und therapeutischen Wirkung des U.R.-Lichtes und seiner Anwendung zur Diagnose samt historischer Entwicklung und reichlicher Literaturzusammenstellung beschrieben.

Die Entdeckung der Ultrarotschattenphotographie hat zu einer zweiten noch sonderbareren Entdeckung geführt, nämlich zu dem longitudinalen Streueffekt des Lichtes. Die Unmöglichkeit, ganz scharfe Bilder zu bekommen, führte Plotnikow zu dem Schluß, daß ein besonderer Effekt der Verbreiterung der Strahlen existieren muß. Die zur Prüfung dieser Frage angestellten Versuche (1930) haben das überraschende Resultat ergeben, daß ein solcher Effekt nicht nur existiert,

sondern daß er sehr verbreitet und sehr stark ist. Die Größe dieser Streuung und ihre Lage im Spektrum ist eine Funktion der Molekülgröße und der Struktur. Je größer das Molekül ist, bei um so größeren Wellenlängen liegt auch das Maximum der Streuung. Da dieser Effekt außerdem noch gegen jede kleinste Änderung der Größe oder des Zustands der Molekel sehr empfindlich ist, so leuchtet seine praktische Bedeutung für die Kolloidchemie, Biologie und Medizin sofort ein. Die Versuchsanordnung, die äußerlich der Schlierenmethode ähnlich ist, ist möglichst einfach; sie besteht, wie aus der schematischen Zeichnung Fig. 59 zu ersehen ist, aus einer Lichtquelle, Richtungsrohr, Verschluß,

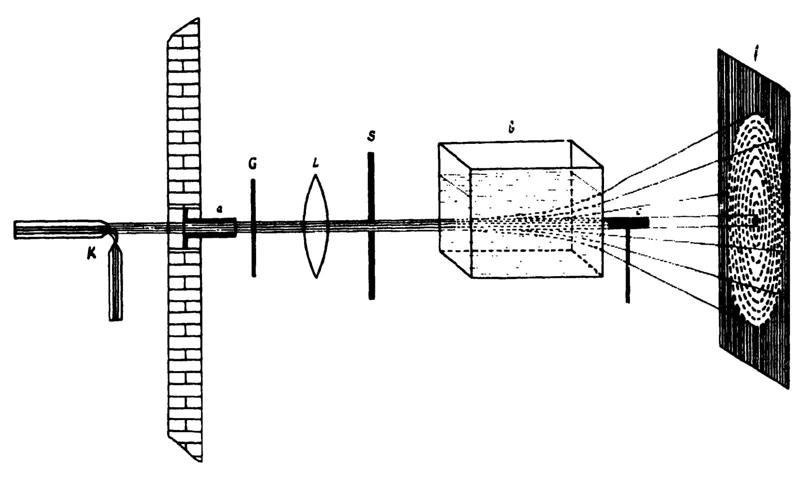


Fig. 59. *K* = Kohlenbogen; *a* = Richtungsrohr in der Wandöffnung; *G* = Filter; *L* = Linse; *S* = Diafragma; *b* = Glastrog; *c* = Abblenderöhrchen; *f* = photographische Platte.

Trog mit dem Tischchen, Abblenderöhrchen zum Abfangen des Hauptstrahles, verschiebbarer Kassette. In der Fig. 60 ist der äußere Anblick des Apparates, der sogenannten optischen Streubank, abgebildet. In manchen Fällen wird die Versuchsanordnung noch so modifiziert, daß der Lichtstrahl mit Hilfe eines Totalreflexionsprismas von oben in die Flüssigkeit fällt, und daß sich die Abblendevorrichtung im Glastrog selbst befindet, wie es in der Fig. 61 abgebildet ist. Diese Modifikation ist in den Fällen vorzuziehen, wo es sich um schwache Streuung besonders im ultravioletten Gebiete handelt und das Berühren des Strahles mit dem Glase zu vermeiden ist. In der Fig. 62 ist die Streuung der Zuckerlösung abgebildet. Uns interessiert hier hauptsächlich die Tatsache, daß die Moleküle und vor allem die großen Komplexe imstande sind, den auf sie auffallenden Lichtstrahl nicht nur, sozusagen, zerfließen zu lassen, sondern ihn auch umzubiegen und wieder

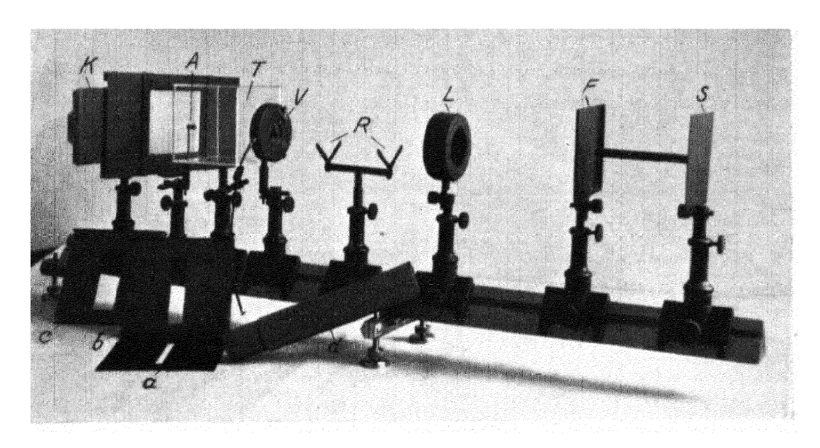


Fig. 60. Optische Streubank nach Plotnikow. K-Kassette, verschiebbar, mit einschiebbaren Abblendungen a, b, c. A-Abblenderöhrchen, mit feinem Ruß bedeckt, zum Abfangen des Hauptstrahles. T-Flüssigkeitstrog. V-Zeitverschluß, der mit einem Uhrwerk verbunden werden kann. R-Gabel zum innerlich berußten Abschirmungsrohr L-Linse. F-Filterkassette mit Filterglasscheibe und einer Platte mit einem Diaphragmaloch von 1,5 mm Durchmesser. S-Abschirmungsplatte mit dem Richtrohr, die lichtdicht mit der Wandöffnung verbunden ist. Im anderen Zimmer vor dieser Wandöffnung steht die Lichtquelle (Bogenlampe).

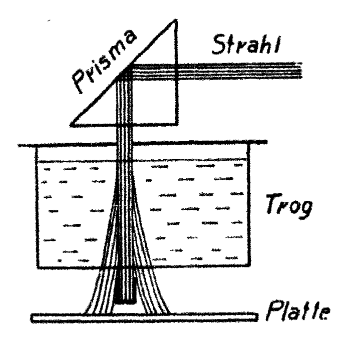


Fig. 61. Abänderung der Streubank für den Fall schwacher Streuung.

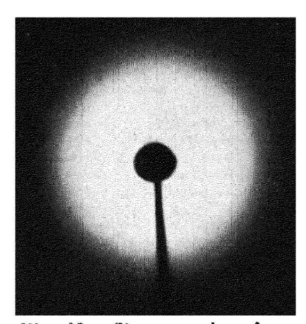


Fig. 62. Streuung einer konzentrierten Zuckerlösung.

zurückgehen zu lassen. Dieser Rückschlag kann mitunter sehr stark sein. Zur Erläuterung des Gesagten sei das Bild Fig. 63 angeführt, wo alle möglichen Formen der Streuung gegeben sind. Bei sehr starker Streuung der hochmolekularen Gebilde, wie Harze, Plasma usw., nimmt die Streuung den in den Fig. 64-65 angegebenen Charakter an. Man hat eigentlich sozusagen eine Streureflexion, die sich von der gewöhnlichen Metallreflexion darin unterscheidet, daß unser Effekt mit Absorption nicht verbunden ist und deshalb auch dem gewöhnlichen Gesetz der

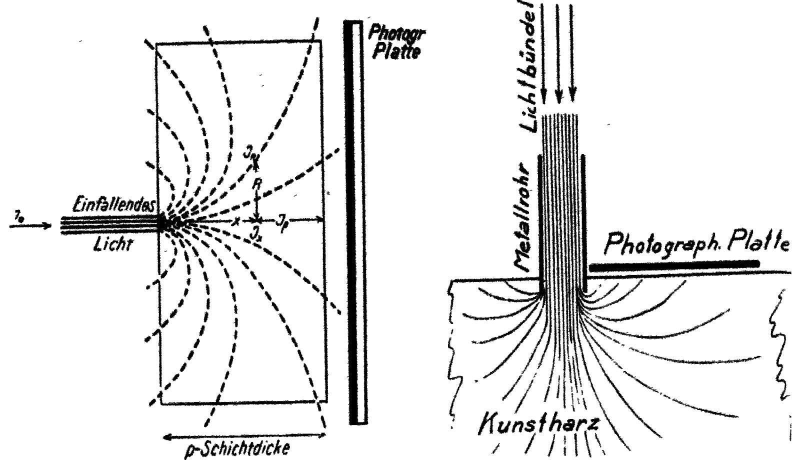


Fig. 63. Verteilung des Streulichtes.

Fig. 64. Versuchsanordnungsschema zum Beweis der Existenz der Streureflexion.

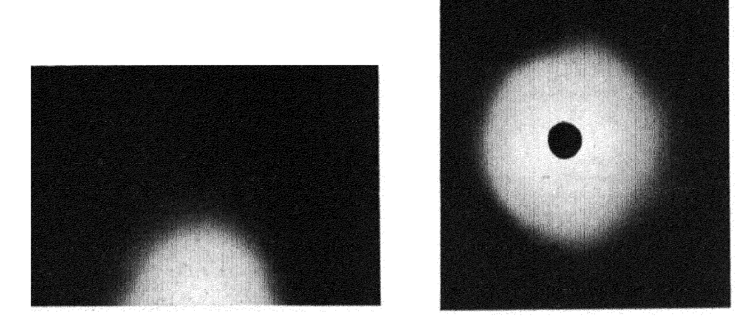


Fig. 65. Fig. 66.

Fig. 65. Die Streureflexaureole, die tatsächlich gefunden wurde. — Fig. 66. Die Streureflexion beim menschlichen Körper mit Agfa-Ultrarotfilm konstatiert.

Reflexion nicht folgt. Der menschliche Körper besitzt eine starke Streureflexion besonders für die ultraroten Strahlen, wie aus dem Bilde Fig. 66 zu ersehen ist. Dieses Bild wird so erhalten, daß man durch ein Rohr, dem ein Film aufgesetzt ist und das dicht an den Körper angedrückt wird, einen Lichtstrahl durchgehen läßt. Die Streuaureole ist so stark, daß man sie sogar mit unbewaffnetem Auge im Dunkeln sieht. Zur Demonstration und auch zu Versuchen kann man das medizinische Instrument »Elektrootoskop« verwenden. Man kann dazu auch eine Taschenlampe mit aufgesetztem Konus Fig. 67 benutzen. Unser Körper

stellt also für die Wärmestrahlen einen Streuspiegel dar, die Hornhaut des Auges nicht ausgenommen. Dasselbe gilt auch für Tiere und fleischige Blätter der Pflanzen. Steckt man eine

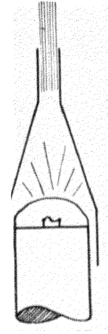


Fig. 67.

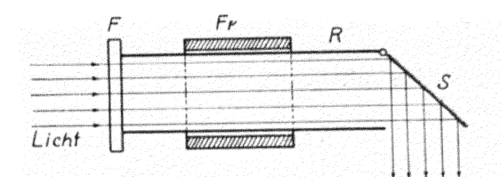


Fig. 68.

Fig. 67. Elektrische Taschenlampe mit Konusansatz zur Prüfung der Streureflexion. — Fig. 68. *F* = Ultrarotfilter R. G. 5. *Fr* = Führungsrohr. *R* = Das Rohr mit dem Spiegel *S*.

kleine elektrische Taschenlampe in die Mundhöhle ein, so sieht man das Durchleuchten der Wangen im großen Hörsaal. Zum Zweck der diagnostischen Untersuchungen und des Photographierens kann starkes Bogen- oder Sonnenlicht mit Hilfe eines beweglichen Rohres und Spiegels (s. Fig. 68) in den Mund und andere Organe eingeführt werden.

Interessant sind die Erscheinungen der starken Streuung bei Plasma und Muskeln. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Rückschlageffekt am menschlichen Körper in erster Linie von dem Plasma herrührt. Da das Plasma bei toten und lebendigen Körpern sich stark unterscheidet, so könnte man vielleicht diese Streureflexion zum Unterscheiden des echten und scheinbaren Todes, ferner auch für andere diagnostische Zwecke verwenden. Auch die Streuung bei Muskelkontraktion durch den elektrischen Reiz eröffnet Aussichten, diese

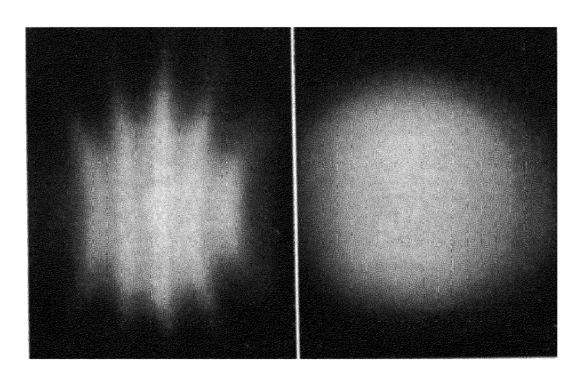


Fig. 69. Fig. 70.

Fig. 69. Ultrarotstreuung eines Muskelstreifens, der gespannt ist und die Interferenzstreifen stark hervortreten läßt. — Fig. 70. Dasselbe nach dem elektrischen Reiz. Die Streifeninterferenz verschwindet, und es bleibt nur die Streuaureole nach. (P. Gjurič, Zagreb).

Erscheinung näher zu erfassen. Wie die Fig. 69 und 70 zeigen, verschwinden beim elektrischen Reiz die Interferenzstreifen und bleibt nur die Streuaureole unverändert übrig.

Nach P. J. Jurišić ergeben die »thixotropen« Gele von Agar-Agar, Gelatine und Serum + Milchsäure, die beim Schütteln flüssig werden, dieselbe Streuung im flüssigen, wie im Gelzustande unbeachtet dessen, daß die Viskosität in beiden Fällen stark verschieden ist. Eine ähnliche merkwürdige Konstanz der Streuung wurde von Jurišić auch beim narkotisierten und nicht narkotisierten Muskel beobachtet. Diesen Streueffekt haben nicht nur die hochmolekularen Verbindungen, sondern auch die am einfachsten gebauten wie Pentan, Heptan, Nonan, Benzol, Hexahydrobenzol, Paraffinöl usw. ergeben. Der Effekt war nur viel schwächer, erforderte eine längere Exposition und lag im sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums. Dieser Effekt hat mit dem Tyndalleffekt nichts Gemeinsames. Er kann aber mitunter durch ihn, durch Fluoreszenz, durch Ramaneffekt verzerrt werden. Und es gehört eine besondere Kunst des Experimentierens dazu, alle störenden Lichtstreuungen anderer Herkunft zu eliminieren. Über das Verhältnis dieser Erscheinung zu den bekannten, wie Raman-, Compton-, Tyndall-Effekt s. S. 124, Kap. 3, Teil 2. Hier sei noch darauf hingewiesen, daß auch hochmolekulare Körper, die den Kolloiden nahestehen, eine Streuung aufweisen, die von der Molekulargröße und der Struktur abhängig ist. Die weiteren Untersuchungen werden zeigen, ob eine funktionelle Abhängigkeit zwischen der Viskosität und der Streuung, ähnlich der zwischen Viskosität und Fadenkettenlänge der hochmolekularen Körper sich ergeben wird (vergl. S. 134, Teil II). Eine 1/2 % klare Stärkelösung gibt bei 10 cm Schichtdicke eine starke Streuung von einigen Zentimetern Durchmesser (s. Fig. 71). Auch die zeitlichen Veränderungen des Zustandes der Stärkelösungen konnten nach der Veränderung des Durchmessers der Streuaureole quantitativ verfolgt werden (Čoban). Da das Meerwasser auch verschiedene hochmolekulare Körper enthält, so müßte es in großen Schichtdicken ebenfalls eine Streuung im Ultrarot ergeben, die sich dadurch kennzeichnen müßte, daß man keine scharfen Bilder der Gegenstände, die sich tief unter Wasser befinden, mit Ultrarotplatten erhält.

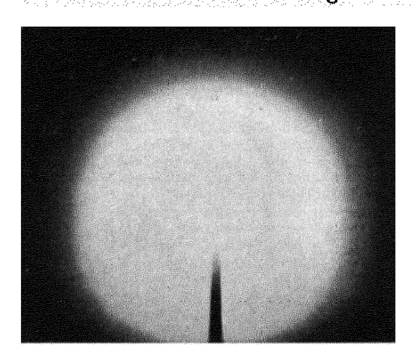


Fig. 71. Streuung einer klaren 1/2 % Stärkelösung (Čoban, Zagreb 1935).

Da sich die Streuung als ein empfindliches Reagenz auf die Änderungen der Molekularzustände erwiesen hatte, so konnte man mit ihrer Hilfe ein periodisches Schwanken der Molekularkomplexe Wasser (polymerisiert $(H_2O)_n$) mit Alkohol um eine Gleichgewichtslage konstatieren (Plotnikow und Nishigishi), die von Šplait mit Hilfe

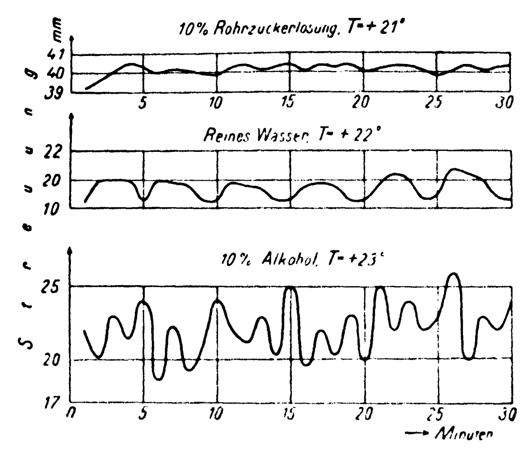


Fig. 72. Periodische Schwankungen der Lichtstreuung in verschiedenen Lösungen. (J. Plotnikow u. Nishigishi, 1931).

einer automatisch registrierenden Methode bestätigt wurde. In der Fig. 72 sind derartige periodische Änderungen der Streuung bei 10% Alkohollösung, bei reinem Wasser und konzentrierter Zuckerlösung wiedergegeben. Diese periodische Massenoszillation verschiedener Molekelkomplexe kann man durch folgenden groben Vergleich mit einem Mückenschwarm illustrieren. Wenn man einen spielenden Mückenschwarm beobachtet, so sieht man deutlich, wie sein Volum sich vergrößert und verkleinert; mit ihm verändert sich auch die Dichtigkeit des Schwarms, und man kann ganz gut mit dem Auge konstante Perioden feststellen. Ein Lichtstrahl, der durch diesen Schwarm geworfen würde, würde seine Intensität periodisch ändern.

Es ist von Wichtigkeit festzustellen, ob dieser Streueffekt auch bei den sehr langen Wärmestrahlen und den kurzen elektrischen Wellen auftreten kann. Arkadiew[1]) ist es gelungen, auch elektrische Strahlen von 3—10 cm Länge mit Hilfe einer elektrochemischen Methode sichtbar zu machen, d. h. zu »photographieren«. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß man auf einem feuchten, mit Phenolphthalein + Na_2SO_4 getränkten Papier eine Anzahl kleiner Branly-Kohärer auflegt und die beiden Ränder des Papierblattes mit Messingelektroden bedeckt. Die

[1]) W. Arkadiew, Zeit. f. Phys. **92**, 194 (1934).

beiden Messingelektroden sind mit einer starken Stromquelle verbunden. Unter den Kohärerröhrchen, auf die eine elektrische Strahlung fällt, bildet sich infolge von Elektrolyse ein roter Fleck. Auf diese Weise kann man Schattenphotographien mit elektrischen Wellen herstellen.

Wegen der Neuheit dieser Gebiete ist die Literatur nach Möglichkeit vollständig angegeben.

A. Adel, V. Slipher u. E. Barker, Phys. Rev. **47**, 251, 580 (1935) (Durchläss. d. Atmosph. f. Wärmestrahlen).
F. Bawden, Nature, **132** 168 (1933) (Ultrarot-Phot. kranker Blätter).
L. Bendikson, Umschau, **38**, 231, 735 (1934) (Rek. verkohlter und verschmierter Dokum.).
British Museum, Umschau, **38**, 74 (1934) (Egyptian and Assyrian Infraredphotography).
B. Čoban, Acta Physica Polonica IV, 1 (1935) (mit ausführl. Beschreibung der Versuchsmethodik über long. Streuung) (vergl. R. Krishnan, Proc. Indian. Ak. **1**, 44 (1934, S. Mitra, Zeit. Phys. **96**, 34 (1935)) und Šplait, Zeit. Phys. **98**, 396 (1935).
P. Dankwortt, Ber. d. Kriminalinst. d. Polizeidir. Wien, XII, 147 (1931), Graz.
W. Dieterle, Photogr. Korresp. **68**, 309 (1932).
J. Eggert, Forsch. u. Fortschritte, **9**, 108 (1933); Agfa Ber. III. 136 (1934); IV 101 (1935).
A. Fröhlich, Deutscher Drucker Nr. 477, 291 (1934).
— und Luft, Umschau, 38, 535 (1934) (Fossilien auf Braunkohle).
— und Radenecker, Umschau, **39**, 505 (1935) (Bestimmung der CO-Blutvergiftung).
A. Gigon, Mediz. Wochens. **58**, 1178 (1928); **59**, 986 (1929); Verh. Ges. inn. Med. **41**, 160 (1929) (Durchl. Ultrarot versch. Körperteile).
P. Gjurić, Strahlentherapie, **48**, 397 (1933) (Muskellichtstreuung).
O. Helwich, Infrarotphotographie, Halle (1934).
Hencky u. Neubert, Naturwiss. **18**, 292 (1930) (Ultrarot-Phot. erhitzter Körper).
Jakšeković, S., Plasmagerinnung und Plotnikoweffekt, Diss. Zagreb (1932).
M. Jörg, Actualidad Medica Mundial, Buenos-Aires, III, 199 (1933) und Privatmitteilungen.
P. S. Jurišić, Protoplasma, **24**, 268 (1935) (Muskelnarkose).
Klinger, Montanistische Rundschau **28**, 1 (1934) (Kohlenschliffe in Ultrarot).
P. Kraft, Zeit. Deut. Geol. Ges. **84**, 651 (1932); Ber. VIII int. photogr. Kongr. Dresden s. 341 (1931) (Biol. u. Geol. Mikrophot. in Ultrarot).
W. Külb, Ann. Phys. (5) **15**, 707 (1932) (Ultrarot-Abschwächung durch künstliche Nebel).
C. A. Mitchell, The Analyst. **60**, 454 (1935) (Infra-red Rays in the Exam. of Inks and Pigments).
W. Mindt, Zentralztg. Opt. u. Mech. **49**, 191 (1928) (menschl u. tier. Augen im Ultrarot).
J. Plotnikow, Fortschr. Röntgenstr. **38**, 531 (1928) (mit Šplait u. Piantanida, die ersten Ultrarotschattenphotographien); Phys. Zeit. **31**, 369 (1930) (mit Šplait, die ersten Streueffektversuche); **32**, 434 (1931) (mit Nishigishi, Molekularkomplex-Oszillationenmessung mit Streuung); Photogr. Korresp. 67, Heft 8 und 256 (1931); **68**, 198 (1932); Strahlentherapie, **39**, 469 (1931) (Dorno-Festband); **40**, 546 (1931) (mit Mibayashi, Messung der Streuung bei Körpern); **45**, 141 (1932) (Axel-Reyn Festband); **49**, 339 (1934); Rapport 2. intern. Kongreß de La Lumière, Kopenhagen 686 (1932); Zeit,

Elektrochem. **35**, 434 (1929); Umschau, **32**, 920 (1929); **37**, 856 (1933); **38** 478 (1934) (Rekonst. etrusk. Schriften); Abderhaldens Handb. Heft 323 (1930)
Max. Plotnikow jr., Photogr. Korresp. **69**, 49 (1933); **70**, 38, 55 (1934) (Ultrarot-Landschaftsaufnahmen usw.).
Preißecker, Wien. klin. Woch. Nr. 47, 1 (1931); Phot. u. Forsch. I, 23 (1935).
S. O. Rawling, Infrared Photography, London (1933).
B. Svenonius, Nordisk Tidskrift för Fotogr. s. 95 (1934) (Rekons. d. Dagguerrotyp. im Ultrarot).
L. Šplait, Acta Phys. Polon. II, 458 (1933) (Molekulkompl.-Oszill.).
L. Šplait u. Weber, Rek. etrusk. Schriften. Arch. Ch. Pharm. **8**, 104 (1934).
S. Tonzig und E. Viterbi, Atti R. Inst. Veneto Sci. **114**, 143 (1934—35) (Pflanzenaufnahmen im Ultrarot).
J. Walker u. C. Slater, Nature **135**, 623 (1935) (Kohlenschliffe in Ultrarot).
J. Walton, Nature **135**, 265 (1935) (Pflanzenfossilien in Ultrarot).
K. Weber u. Savić, Phot. Korresp. **70**, 10 (1934) (Perlenfalsifik. in Ultrarot).
G. Wiechern, Umschau **37**, 1025 (1933) (Ultrarot-Schattenphotogr.).
R. Wood, Photogr. Jour., London, Oktob. 1910.
E. Woysche, Ultrarotlichttherapie, Radionta Verl. Berlin (1933).
E. Viterbi u. Pirolini, Monogr. zool. ital. **45**, 12 (1934) (Ultrarot-Durchlässigk. versch. Körper).
M. Runes und Cortsen, Etruskische Schriften usw. s. S. 861.

3. Ultraviolette Strahlen.

Am anderen Ende des sichtbaren Spektrums befinden sich wiederum unsichtbare Strahlen, deren Bereich sich ebenfalls sehr weit erstreckt. Aus praktischen Gründen ist es ratsam, dieses Ultraviolett in drei Teile zu teilen: in das I. Ultraviolett von 400 bis 300 mμ, in das II. Ultraviolett von 300 bis 200 mμ und in das Schumannsche Ultraviolett von 200 bis 100 mμ. Die kürzeste Wellenlänge, die man im Ultraviolett gemessen hat, beträgt rund 14 mμ. Darauf folgen die Gebiete der Röntgen-, der γ- und ultra-γ- und der kosmischen Strahlen, die für uns von untergeordneter Bedeutung sind. Zwischen dem I. und II. Ultraviolett liegt das kleine Gebiet der physiologisch so wirksamen Dornostrahlen von 320 bis 280 mμ; doch ist es wohl kaum ratsam, dieses als ein besonderes Gebiet herauszuschneiden. Das chemisch am stärksten wirksame Gebiet ist das II. Ultraviolett und das Schumannsche Gebiet. Die Größenordnung der Energie, die hier von einem Mol eines Stoffes aufgenommen wird, wenn jede seiner Molekeln bei einem Elementarprozeß ein Lichtquant der Größe $h\nu$ absorbiert, liegt nach Tafel I für das I und II. Ultraviolett (λ = 400 bis 200 mμ) zwischen 75 und 150 Cal, für das Schumanngebiet zwischen 150 und 300 großen Kalorien. Die Reaktionswärmen der meisten heftigen Reaktionen sind auch von dieser Größenordnung. Es scheinen wieder günstige Resonanzverhältnisse vorzuliegen. Die Folge ist, daß dieses Strahlungsgebiet die stärksten Photolysen, d. h. Molekülsprengungen hervorzubringen vermag. Die meisten organischen Verbindungen werden in die einfachen Gase wie H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 gespalten d. h. vergast. Wir haben sehr wenig Quellen, die uns in einigermaßen genügender Intensität diese Strahlen

liefern, so daß diese Versuche den Laboratoriumsbereich nicht überschreiten.

Könnten wir derartige Strahlen von derselben Intensität wie die sichtbaren oder die Wärmestrahlen herstellen, so wären wir imstande, alle organischen Lebewesen zu vergasen. Wirklichen praktischen Wert hätten die Strahlen aber auch dann nicht, weil wir damit nichts synthetisieren könnten, und die Hauptaufgabe der Photochemie ist doch, neue organische Körper mit größerem Energievorrat zu schaffen.

Auch zu Zerstörungszwecken würde man sie nicht gebrauchen können, weil sie von der Atmosphäre und in erster Linie vom Sauerstoff, der dabei in Ozon verwandelt wird, stark absorbiert werden. Deshalb wäre die Wirkung dieser Strahlen nur auf sehr kurze Strecken von einigen Zentimetern wirksam, und sie hätten die ganze Umgebung dann mit Ozon vergiftet. So sind sie auch als Todesstrahlen für Kriegszwecke nicht zu verwenden. Das II. Ultraviolett erzeugt viele wichtige Photosynthesen, von denen manche medizinische Bedeutung gewonnen haben. So z. B. erhalten Milch, Öle, Butter, Pflaumen, Obst und andere Nahrungsmittel bei Bestrahlung mit Quarzlicht heilende Eigenschaften gegen verschiedene Krankheiten und besonders gegen Rachitis.

Das erste Ultraviolett ist im Sonnenlichte reichlich vorhanden. Es besitzt eine genügend starke chemische, hauptsächlich synthetische Wirkung und noch eine weitere wichtige Eigenschaft, nämlich die, starkes Fluoreszenzlicht zu erregen. Zwar besitzen auch das andere Ultraviolett und die violetten und blauen Strahlen diese Eigenschaft, aber nicht in solchem Maße. Man kann sagen, daß fast alle organischen und die meisten anorganischen Körper fluoreszieren, falls die Versuchsbedingungen entsprechend gewählt werden. Erläutern wir das näher. Manche Körper leuchten z. B. nur in fester Form, andere wiederum nur in flüssiger, dritte in beiden Formen; vierte leuchten nur in sehr verdünntem Zustande, im konzentrierten hört das Leuchten meistens auf. Zusatz oder Vorhandensein anderer optisch indifferenter Körper kann das Leuchten ganz zum Verschwinden bringen usw. Und zu alledem kommt noch die Abhängigkeit von der Intensität des ultravioletten Lichtes; viele Körper ergeben ein Leuchten erst bei der Bestrahlung mit einem sehr starken ultravioletten Lichte. Endlich kommt noch die Frage der wirksamen Wellenlänge in Betracht; jeder Körper wird durch ein bestimmtes, ziemlich eng begrenztes Strahlungsgebiet zur Fluoreszenz erregt. Enthält zufällig die angewandte Lichtquelle nicht diese Strahlen, so wird der Körper nicht leuchten, ungeachtet dessen, daß er seiner Natur nach fluoreszenzfähig ist. So wird z. B. die Quarzlampe, bei der nach Abfiltrierung des sichtbaren Lichtes durch den Ultraviolettfilter hauptsächlich nur die Linie 366 $m\mu$ in Betracht kommt, weniger Körper zur Fluoreszenz erregen als die Bogenlampe, be-

sonders die mit Görz-Beck-Kohlen, die ein sehr reichliches und intensives Ultraviolettlicht aussendet (vgl. S. 308). Da das Fluoreszenzlicht sehr stark von der Struktur des Körpers abhängt, so kann man mittels der Fluoreszenz chemisch inhomogene Gebilde ebenfalls einer Untersuchung unterwerfen. Darauf beruht auch die Anwendung der Fluoreszenzanalyse in der Kriminalistik, Archäologie, Biologie, Medizin, Paläontologie, Chemie, Pharmazie, Nahrungsmittelanalyse, Banknoten- und Bilderprüfung usw. Zur Illustration seien hier einige charakteristische

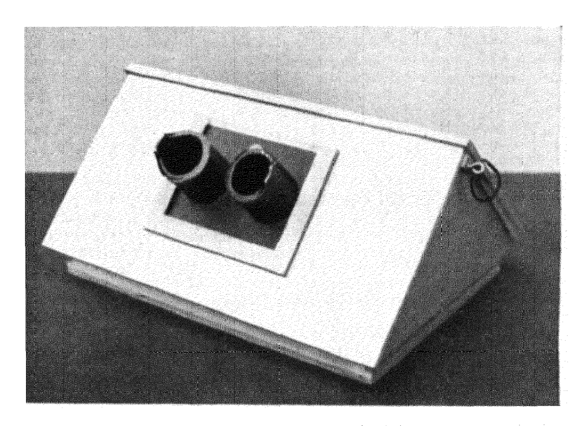


Fig. 73. Luminoskop nach Plotnikow (Außenansicht).

Beispiele angeführt. Zur Ausführung derartiger Untersuchungen ist vom Verfasser eine einfache Apparatur unter dem Namen »Luminoskop« (s. Fig. 73, 74) durch die Leipziger Firma Köhler in den Handel gebracht worden. In das Innere des geschwärzten Kastens fällt von einer Seite durch U. V. Filter das ultraviolette Licht einer beliebigen Quelle ein, erregt den darin befindlichen Gegenstand zur Fluoreszenz an, die man von anderer Seite durch Gucklöcher beobachten kann. Der Apparat ist zusammenklappbar und in einer Mappentasche tragbar (Anw. Amsterd. Kriminalinstitut van Ledden Hülsebosch).

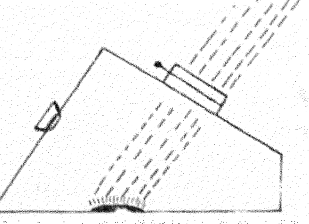


Fig. 74. Dasselbe; Schnitt seitwärts.

In der Fig. 75 ist ein Fluoreszenzbild wiedergegeben, das durch ein Vakublitzlicht erhalten wurde. Es beweist, daß das Fluoreszenzlicht genügend stark ist, um in der kurzen Zeitspanne des Blitzlichtes eine photographische Aufnahme zu ermöglichen. Die Blitzlichtbirne befand sich in einem Kasten, dessen Öffnung mit dem Ultraviolettfilter ver-

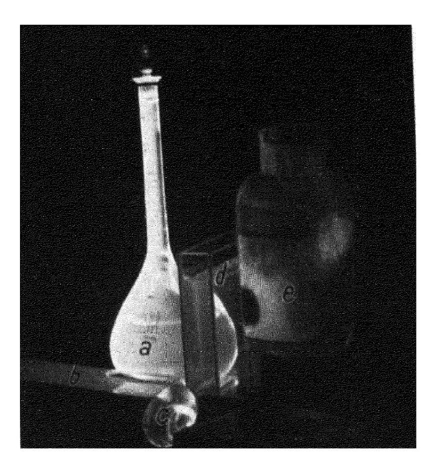


Fig. 75. **Blitzlichtaufnahme.** a = Chininsulfatlösung. b = Perylidendicarbonsäure, c = Vaselin, d = Natriumsalyzilatlösung, e = festes Uranylnitrat (J. **Plotnikow**).

schlossen war; vor das Objektiv wurde eine Kaliumnitritlösung in einer planparallelen Küvette gestellt, um das schädlich wirkende, vom Objekt reflektierte ultraviolette Licht vollständig abzufiltrieren. Dieser Versuch beweist, daß man derartige Blitzlichtaufnahmen in Kriminalfällen auf dem Tatort mit Erfolg herstellen kann.

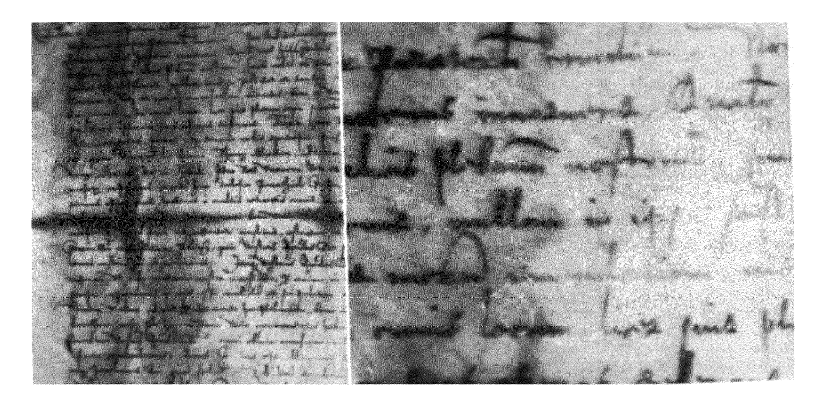


Fig. 76. Durch Alter braun gewordene Pergamente, durch Ultraviolett wieder leserlich gemacht. Exp. 1 Min. (J. Pl. u. Mit.).

In der Fig. 76 ist eine Aufnahme eines alten Pergaments mittels der ultravioletten Strahlen angegeben. Dasselbe war ganz dunkelbraun und unleserlich geworden. Im Ultraviolett leuchtet die Haut weißlich-

blau und die Schrift gar nicht, so daß man durch die photographische Aufnahme die Schrift wieder rekonstruieren kann. Fig. 77 zeigt einen

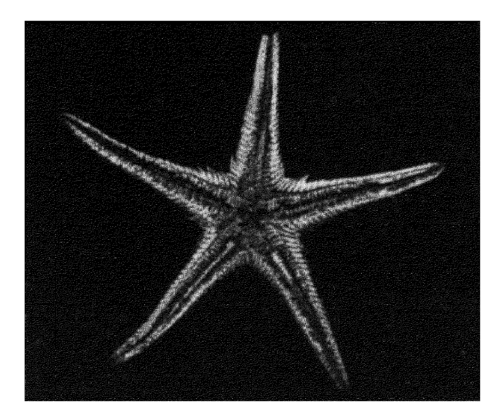


Fig. 77. Seestern von der Adria. Exp. 1 Min. (J. Pl. u. Mit.).

fluoreszierenden Seestern, Fig. 78 einen fluoreszierenden Seekrebs von der Adria und Fig. 85—86 Fossilienkrebsreste auf Stein, die einige Millionen Jahre alt sein könnten, aber die Fähigkeit zu fluoreszieren

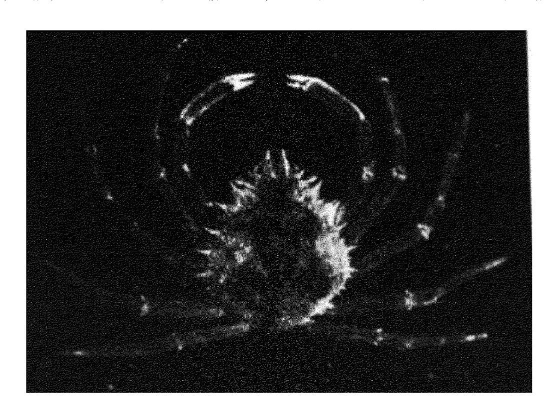


Fig. 78. Meeres-Spinne von der Adria. Expos. 1 Sek. (Splait, Zagreb).

nicht verloren haben. In den Fig. 79—80 sind krebskranke Stellen einer Frauenbrust und in der Fig. 83 sind Finger abgebildet, die beim Arbeiten mit Radium oder Röntgenlicht infiziert sind; die mit Krebs



Fig. 79. Frauenbrustkrebsfluoreszenz. Die latenten Stellen leuchten als bläulich-weiße Punkte (Körbler, Zagreb).

Fig. 80. Fluoreszenz des Brustkrebses (Körbler, Zagreb).

latent infizierten kranken Stellen zeigen ein charakteristisches Punkt-Leuchten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß unvorsichtige Behandlungen mit Röntgen- und Radium-Licht nach 10 Jahren Krebs hervorrufen. Die latente Zone seiner Ausbreitung kann durch Ultraviolett-Licht festgestellt werden. Es ist ratsam, die Amputation noch weiter über die Grenze, wo die bläulich-weißen Fluoreszenz-Punkte auftreten, hinaus vorzunehmen. In der Fig. 84 ist das Innere einer weißen Ratte abgebildet, das durch Krebsserum vorher infiziert wurde; die latent kranken Stellen treten durch ihr Leuchten deutlich hervor.

In bestimmten Stadien der Krebskrankheit oder bei bestimmten Formen dieser Krankheit tritt eine auffallend hell-orange-rosa Luminneszenz auf (s. Fig. 81—82). Es sei hierzu noch bemerkt, daß Mesobilirubin,

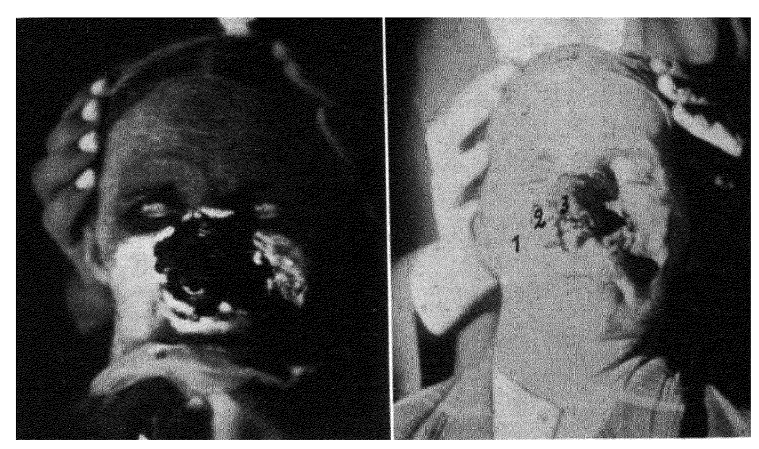


Fig. 81. Fig. 82.

Fig. 81. Nasenkrebs in Ultraviolett. Peripherie (1) leuchtet hell-weißlich-blau. Ränder (2) hell orange-rosa mit Metallglanz, Mitte (3) leuchtet nicht. Exp. 40 Sek. (Körbler, Zagreb). — Fig. 82. Nasenkrebs, Tageslicht.

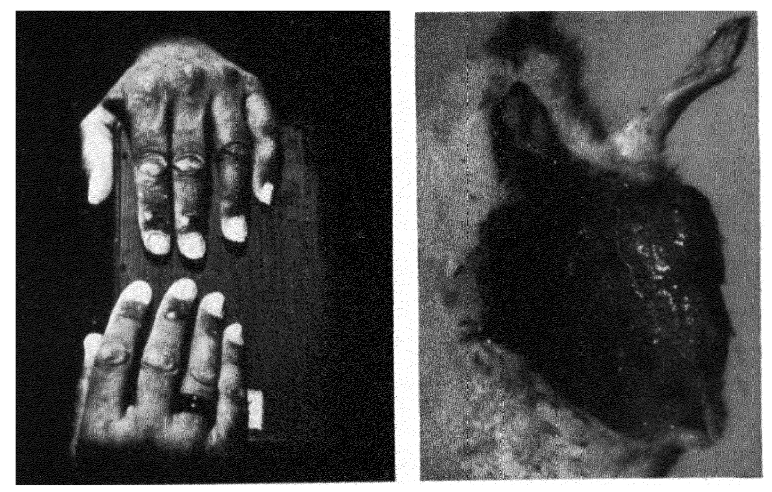


Fig. 83. Fig. 84.

Fig. 83. Die an Krebs durch Radiumbestrahlung erkrankten Stellen treten als leuchtende weißblaue Flecken auf. — Fig. 84. Mit Krebsserum infizierte weiße Ratte. Die latenten Stellen treten als helle bläulich-grüne Punkte auf (Körbler, Zagreb).

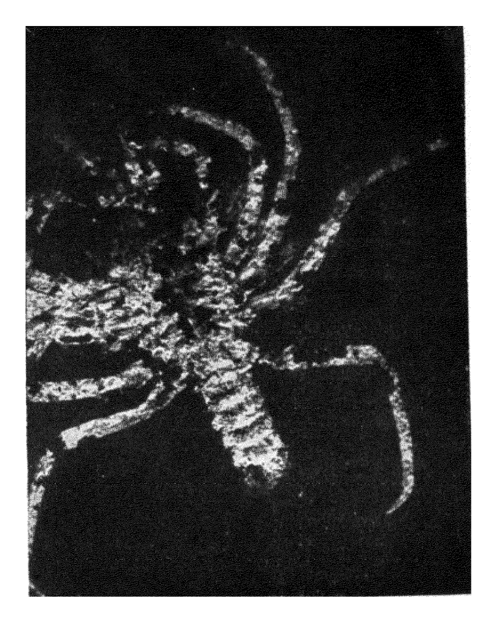


Fig. 85. Ein Meereskrebs aus der Jurazeit auf lithographischem Kalk von Solnhofen im Ultraviolett-Lichte nach Seeger.



Fig. 86. Dasselbe bei Tageslicht.

Mesobilirubinogen, Urobilin bei der Erregung mit der Linie 365 mμ der Quarzlampe eine rote Fluoreszenz ergeben. Vielleicht steht das in irgendwelcher Beziehung mit der roten Fluoreszenz der krebskranken Stellen. Das Serum von verschiedenen Krankheiten leuchtet auch verschieden.

Sehr schönes Leuchten in hellgrüner Farbe, ähnlich wie die Uranylsalze, gibt die Seerose Anemonia sulcata Penn.; manche Exemplare haben auch rotes Leuchten ergeben. Am Boden ist das Leuchten rot. Viele Fische leuchten in verschiedensten Farben, von außen wie auch im Schnitt, ebenso viele Käfer, Früchte, Obst, Wein, Blätter usw. usw. Besonders hervorzuheben ist das braunorange Leuchten von Edelweiß, helles Leuchten von Schnittstellen der Orangeschale, der Zwiebel, des Bernsteins (grüngelb), Schwefels (grünlich), verschiedener gefärbter Stoffe, Mineralien und organischer Präparate; von anorganischen sind besonders hervorzuheben: Kalomel (rot-orange), Thalliumcarbonat (grüngelb), CuJ (violett), ZnO (kanariengelb), Schottsche Gelbfilter GG^3 (hellorange), alte photographische Entwickler usw. Über die Demonstrationsmethoden zur Beleuchtung des ganzen Auditoriums mit starkem Ultraviolett-Lichte nach des Verfassers[1]) Methode s. die Beschreibung in der »Versuchstechnik« und in der »Photochemie für Mediziner« des Verfassers.

Die Eigenschaft zahlreicher organischer Körper, zu lumineszieren, ließ erwarten, daß diese Erscheinung in der organischen Lebewelt sehr verbreitet sein muß. Das trifft auch in der Tat zu. Der menschliche und der tierische Körper leuchten ebenfalls in verschiedenen Farben. Die menschlichen Zähne leuchten bekanntlich hell bläulich-weiß. Unter 300 mμ ergeben die Zähne auch eine Phosphoreszenz, weil sie Cu (0.000 01 Cu) enthalten, wie Tiede und Chomse[2]) gefunden haben. Die Fluoreszenz im Intervalle von 400—300 mμ rührt von organischen Bestandteilen des Zahnes (etwa 30%) her, die sich in dem anorganischen Skelett, das aus Hydroxylagatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ besteht, befinden. Da kranke Stellen chemisch anders konstituiert sind als gesunde, so müssen sie auch anders leuchten, was zur Diagnose verwendet werden kann. Das Serum verschiedener Kranken leuchtet verschieden (Reche). Auch hier liegt wiederum ein ganz neues Arbeitsgebiet für die Biologie und Medizin vor. Detaillierte Beschreibungen dieser Erscheinungen sowie die moderne Versuchsmethodik, die im Institute des Verfassers im Laufe der letzten Jahre ausgearbeitet wurde, findet der Leser in der angeführten Literatur. In der letzten Zeit ist auch die Technik der Untersuchung und farbenphotographischen Fixierung der fluoreszierenden Objekte im Mikroskop sehr weit vorgeschritten.

[1]) J. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, 2. Auflage, Leipzig (1928); Photochem. Arbeitsmethoden, Abderhald. Handb. Heft 323, Berlin (1930); Photochemie für Mediziner, Leipzig (1928).

[2]) E. Tiede und Chomse, Ber. Ber. **67**, 1988, 1992 (1934).

P. Dankwortt, Lumineszenzanalyse, 3. Auflage, Leipzig (1934) (mit umfangreicher Literaturzusammenstellung).
Ch. Dhéré, Fluor. biol. org. Körper, Abderhaldens Handb. Abt. II, Teil 3, Heft 4 (1933).
Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Kap. Fluoreszenz.
J. Körbler, Krebsfluoreszenz, Strahlentherapie **43**, 317 (1932); **41**, 510 (1931).
van Ledden Hülsebosch, (Amsterdamer Kriminalinstitut), Das Luminoskop von Plotnikow in Kriminalistik, Allgem. Nederlandisch Politie Wiekblad, **17**, 493 (1932); Die Nederlandisch-indisch Politiegids **16**, 353 (1932).
J. Plotnikow, Fluoresz. d. Fische, Biol. Zentralbl. **51**, 442 (1931); Fl. d. Drogen, Mineralien, Präparate, Blumen usw. Chem. Ztg. **58**, 597 (1935); **54**, 523 (1930); **55**, 318 (1931); Zeit. Elektrochem. **35**, 434 (1929); Umschau, **33**, Heft 46 (1929); Photogr. Korresp. **67**, 59, 256 (1931); **68**, 211 (1932). Photochem. Arbeitsmethoden in Biologie, Abderhaldens Handb. Heft 323 (1930); Photochem. Versuchstechnik, 2. Aufl. (1928); Photochemie für Mediziner, Leipzig, 1928.
O. Reche, Fluor. des Serums, Münch. Mediz. Wochenschr. **78**, 1591 (1931).
Radley und Grant, Fluoreszenzanalysis, London, Chapman u. Hall (1933).

4. Dornostrahlen.

(Erythemkurve.)

Die Haut absorbiert die ultravioletten Strahlen von etwa 325 mμ an. Von hier beginnt auch die chemische Wirkung des Lichtes, indem nach der Belichtung anfangs eine Rötung, dann eine Bräunung der Haut, das sogenannte Erythem, entsteht. Hausser und Vahle waren die ersten, die diesen Prozeß einer quantitativen Untersuchung unterworfen haben. Dann folgen die Arbeiten von Luckiesh, Holladay und Taylor und endlich von W. Coblentz, Staire und Hogue und manchen anderen; besonders zu berücksichtigen sind die letzten Messungen von Coblentz und Mitarbeitern.

Tabelle 2.

λ mμ	E	λ mμ	E
330	0.000	289	0.25
325	0.003	285	0.09
320	0.005	280	0.06 Minimum
313	0.03	275	0.07
310	0.11	270	0.14
305	0.33	265	0.25
302	0.55	260	0.42
300	0.83	258	0.49
297	1.00 scharfes Maximum	254	0.55
295	0.98	248	0.57 zweites flaches Maximum
292	0.70		
290	0.31	245	0.57
		240	0.56

In der Tabelle 2 sind die Mittelwerte der Resultate aller dieser Forscher angegeben. E bedeutet die Intensität des Erythems, auf gleiche Energie des Lichtes umgerechnet.

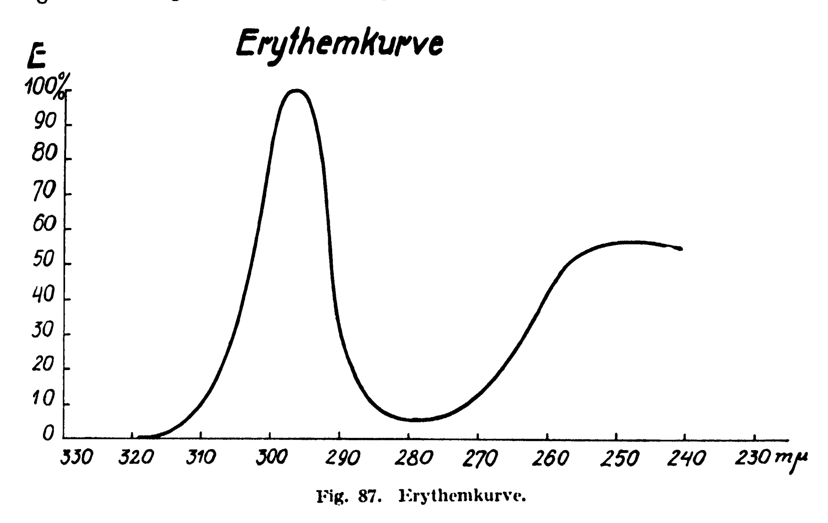


Fig. 87. Erythemkurve.

In der Fig. 87 sind diese Resultate auch in Form eines Diagramms wiedergegeben. Als Einheit für Dosimetrie wird die Intensität bei dem ersten scharfen Maximum bei 297 mμ = 10000 Erg/cm² genommen. Der erste Teil der Kurve bis zu dem Minimum bei 280 mμ stimmt bei allen Forschern sehr gut überein, dagegen treten im zweiten Teil schon bedeutende Schwankungen auf. So ergab z. B. das zweite Maximum Variationen von 0.33 bis 0.90. Es wurde der Mittelwert 0.57 genommen. Dieser Teil ist aber von geringerer praktischer Bedeutung, weil dieses Strahlungsgebiet im Sonnenlicht praktisch fehlt. Die Rötung der

Tabelle 3.

λ mμ	E
313	0
302	5
297	15
280	8
265	12
254	12

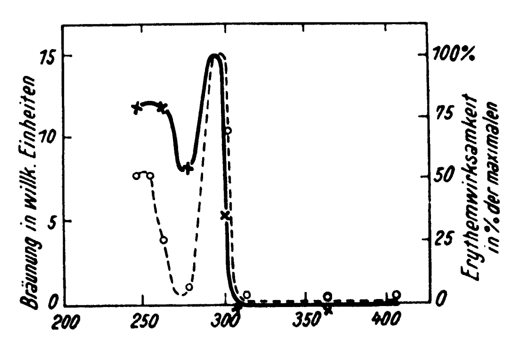


Fig. 88. x --- x = Bräunungskurve für Bananen.
0 — 0 = Bräunungskurve für die Haut.

Haut geht proportional der Absorption des Lichtes vor sich. In der letzten Zeit haben Hausser und Öhmke gezeigt, daß auch Fruchtschalen lichtempfindlich sind und eine Bräunung ähnlich wie die Haut ergeben. Als Versuchsobjekte haben sie Bananenschalen und Kürbisschalen verwendet. Die Versuchsmethodik war ganz dieselbe wie bei der Haut. Die Ergebnisse sind durch die Tabelle 3 und das Diagramm Fig. 88 wiedergegeben.

Die Bräunung E ist in willkürlichen Einheiten genommen.

Aus der Fig. 88 ist zu ersehen, daß der Hauptteil der Kurve von 313 bis 297 mμ vollständig mit der Hautkurve zusammenfällt, der zweite Teil dem Gange nach auch.

Außerdem ist in der Fig. 89 noch eine Bananenschale abgebildet, auf der man die Spektrallinien der Quarzlampe als braune Stellen deutlich hervortreten sieht. Die Bräunung erfolgt nur in Gegenwart des Sauerstoffs. Vorbestrahlung mit blauviolettem Licht oder Zugabe von H_2S oder HCN zu der Atmosphäre verhindern die Entstehung der Bräunung. Die Absorptionskoeffizienten der Haut bei verschiedener Pigmentierung hat Jörg untersucht.

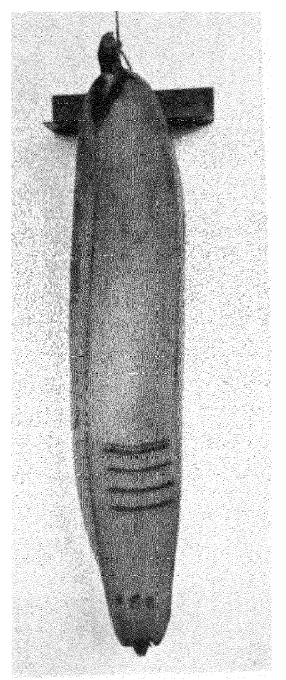


Fig. 89. Mit Quarzlampe spektral bestrahlte Banane. Nur im Erythemgebiete treten die Linien auf.

Alle diese Arbeiten eröffnen ein neues Arbeitsfeld von weittragender Bedeutung für die Lichttherapie. Die ersten Untersuchungen über die Bräunung verschiedener Blätter und Fruchtschalen wurden schon von Kluger (1911) begonnen, dann von Richter und Freytag fortgesetzt, wie es von Havliček berichtet wird.

Nun entsteht weiter die wichtige Frage: was sind das für Stoffe, die in der Haut unter der Lichtwirkung sich verändern? Was für neue Stoffe bilden sich dabei und mit welchen physiologischen Eigenschaften? Die weitere Forschung hat vorläufig folgendes ergeben. In der Haut befinden sich zwei Eiweißsubstanzen, die Tyrosin und Histidin heißen. Die erste hat ein der Erythemkurve sehr ähnliches Spektrum der Absorption. Wenn wir das Licht noch durch eine dünne Hautschicht durchgehen lassen, so fallen die Kurven fast

zusammen. Das Tyrosin wird bei Bestrahlung braun. Das Histidin hat auch eine Absorption, die viel weiter im Ultraviolett liegt, und bildet bei Bestrahlung einen Stoff Histamin, der die Eigenschaft besitzt, unter die Haut gespritzt, eine starke Entzündung (Sonnenbrand) hervorzurufen.

Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß sich die Wirkung der Strahlung aus zwei parallel verlaufenden Prozessen zusammensetzt: einem, der die Sonnenbräune (Pigmentierung) durch längeres Ultraviolett von 313 bis 280 mμ hervorruft, wobei sich das Tyrosin in braune Stoffe, wahrscheinlich Dopastoffe verwandelt, die unter Mitwirkung des Sauerstoffs und der oxydationsfördernden Enzyme (Dopasen) in die Hautpigmente übergehen, und dem zweiten Prozeß des Sonnenbrandes, der durch Histidinveränderung hervorgerufen wird. Es müssen sich dabei eine Reihe reizend wirkender Stoffe, darunter auch Histamin, bilden. Deshalb kann auch die Bräunung ohne Entzündung und die Entzündung ohne Bräunung entstehen, wenn die Strahlengebiete entsprechend gewählt werden. Die praktische Folge ist die, daß die gute physiologische Wirkung sehr von dem richtigen Verhältnis der beiden Strahlenarten abhängt. Deshalb ist auch die Wirkung des Quarzlampen- und des Sonnenlichtes verschieden, weil sie eine andere Zusammensetzung im Ultraviolett besitzen. Was die chemische Zusammensetzung der genannten Stoffe anbelangt, so ist vorläufig folgendes bekannt: Das Tyrosin ist ein p-Oxyphenyl-Alanin von der Struktur:

$$HO\langle\quad\rangle CH_2\,CH - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad NH_2$$

und Histidin ist ein Imidazolyl-Alanin von der Struktur:

$$N - CH$$
$$\qquad\qquad - CH_2 - CH - COOH$$
$$HC\diagdown\diagup C \qquad\qquad NH_2$$
$$NH$$

Durch Photolyse müssen sie primär CO_2 abspalten. Tyrosin geht vermutlich dabei, wenigstens intermediär, in das p-Oxyphenyläthylamin über. Aus Histidin müßte sich dabei Hystamin

$$N - CH$$
$$HC\quad C - CH_2 - CH_2 - NH_2$$
$$NH$$

bilden, das aber durch oxydative Hydrolyse in Imidoazolyl-Azetaldehyd usw. übergehen kann.

Luckiesh und Hollady haben die Frage der Reflexion der Dornostrahlen an verschiedenen Körpern, die in der Tabelle 4 angeführt sind, untersucht.

Tabelle 4.

Substanz	Reflexion in % im	
	sichtbaren Gebiet	Dornogebiet
Al_2O_3	94	74
$BaSO_4$	93	60
$CaCO_3$	92	83
Kaolin	85	50
$MgCO_3$	98	68
MgO	98	95
SiO_2	96	55
Bleiweiß	88	50
Nitrozelluloselack	—	50—65

Es fehlen Angaben über Eis, Schnee und Wolken, die sehr wichtig sind. Zur Dosimetrie der Dornostrahlen wird heutzutage mit Erfolg das Leukosulfit des Fuchsins benutzt, weil es fast das gleiche photochemische Absorptionsspektrum wie die Erythemkurve besitzt. Im Lichte dieser Strahlen wird die Lösung rot, und im Dunkeln entfärbt sie sich wieder (Frankenburger, s. Kap. über Farbst., S. 843).

Die Dosimetrie ist wichtig, um der Entstehung von zu starkem Sonnenfieber vorzubeugen. Praktisch dosiert man auf die Weise, daß man im Laufe der ersten 3—4 Tage die Bestrahlungszeit von 1/4 Stunde angefangen bis auf 3 Stunden bringt. Je nach der Gegend und den Witterungsverhältnissen werden diese Zeiten stark variieren. Sieht man z. B. ein Gebirge in weiter Entfernung ganz klar vor sich, so beweist das, daß in der Atmosphäre wenig Dunst vorhanden und die Ultraviolett-Durchlässigkeit groß ist. Ist das Gebirge mit blauem Dunstschleier bedeckt, so sind keine Dorno-Strahlen vorhanden, und man kann sich ohne Gefahr stundenlang bestrahlen lassen. Hat sich im Laufe von 3—4 Tagen das braune Pigment in der Haut gebildet, so wirkt es schützend gegen den Sonnenbrand. Das Beschmieren der Haut mit Vaseline und anderen Salben, die das Ultraviolett absorbieren, kann auch dem Sonnenfieber vorbeugen, aber die Pigmentbildung nicht hindern. Übrigens sei bemerkt, daß ein nicht zu starkes Sonnenfieber (weil es infektionslos ist) für den Organismus sehr nützlich ist.

W. Coblentz u. Mit. Ber. 2. int. Lichtforsch. Kongreß, Kopenhagen, 321 (1932); Bur. of Standards **12**, 13 (1934); **8**, 541, 759 (1932); **7**, 723 (1931); Strahlentherapie **50**, 179, 487 (1934); Journ. amer. med. Assoc. **102**, 42, 1223; **103**, 183, 254 (1934).

Frankenburger, Ber. 2. Intern. Licht-Kongreß, Kopenhagen, 511, 513 (1932).
Hausser und Öhmke, Ber. 2. Intern. Lichtf.-Kongreß, Kopenhagen. 231 (1932).
Hausser und Vahle, Strahlentherapie **13**, 41 (1921); **28**, 25 (1928).
M. Jörg, Bull. d. Instit. Clinica Quriurgica, Buenos-Aires, VIII, 261 (1932).
Luckiesh u. Mit. Jour. Franklin Inst. **212**, 787 (1931); Jour. opt. Amer. Soc. **20**, 423 (1930).
L. Pinkussen, »Photobiologie«, Kap. XII (1930), Leipzig.

5. Sichtbare Strahlen.

Das sichtbare Spektrum befindet sich zwischen den zwei großen Gebieten der unsichtbaren Strahlung, bildet eine Brücke zwischen ihnen und spiegelt, so könnte man sagen, die Eigenschaften dieser beiden Gebiete wider. Deshalb werden wir hier alle Effekte vorfinden, die für die beiden extremen Gebiete charakteristisch sind, aber in abgeschwächtem Maße. Die roten und orangefarbenen Strahlen werden noch einen genügend starken Plotnikowschen Streueffekt bei hochmolekularen Gebilden ergeben, dann wird er mit der Verkleinerung der Molekelgröße immer kleiner und bei immer kürzeren Wellen auftreten, um bei sehr kleinen Molekeln der Gase verschwindend klein zu werden. Die photochemische Wirkung geht den umgekehrten Weg. Sie ist sehr schwach und sehr selten im roten Gebiete, dann steigt sie langsam an, bei Blau-Violett beginnt sie eigentlich normal zu sein, um im Ultraviolett ihren Höhepunkt zu erreichen und bei Röntgenstrahlen wieder ganz abzuklingen. Parallel mit dieser Eigenschaft gehen auch die mit ihr wesensverwandten Erscheinungen der Lichtelektrizität und der Fluoreszenz. Die seitwärtige Streuung, wie Tyndall- und Ramaneffekt beginnen ebenfalls genügend stark erst vom Blau an aufzutreten. Der mittlere gelb-grüne Teil des Spektrums stellt sozusagen die neutrale Trennungslinie dar, wo alle Wechselwirkungen am undeutlichsten auftreten. Wären unsere Augen auch im Ultrarot und Ultraviolett empfindlich, so hätte man an dieser Stelle das ganze Spektrum in zwei Teile geteilt. Deshalb wäre das spezielle Studium dieses Gebietes von keinem besonderen wissenschaftlichen Interesse. Für uns Menschen aber hat dieses Gebiet darum eine besondere Bedeutung, weil unser Sehapparat nur für das Gebiet von 400 bis 800 $m\mu$ mit einem Maximum im Grün empfindlich ist. Darum hat auch die Erforschung der Strahlung von ihm begonnen. Und der zweite Grund ist der, daß in dieses Gebiet auch die für unser Dasein wichtigste photochemische Reaktion — die Assimilation der Pflanzen — fällt. Die Ursache, warum gerade diese Strahlen und nicht die viel aktiveren ultravioletten oder die der Intensität nach stärkeren Wärmestrahlen für die Assimilation zur Verwendung kamen, muß man in der Entwicklung der Erde suchen. Die Erde war am Anfang mit einer dichten Wasserdampf- und Kohlensäureatmosphäre umgeben. Diese ließ kein kurzwelligeres Licht als grüngelbes durch. Auch

die längeren Wärmestrahlen wurden aufgehalten. Somit blieb nur das schmale Gebiet des Rot-orange und der ersten ultraroten Strahlen, das zur Erde gelangen konnte, ungefähr das Gebiet, das die heutige Ultrarotphotographie noch fassen kann. Also mußte die Natur diese Strahlen zum Aufbau des organischen Lebens verwenden. Die Kohlensäure absorbiert zwar die Wärmestrahlen, aber sie sind photochemisch zu schwach, um eine primäre Bildung der ersten organischen Körper aus Wasser und CO_2 zu bewirken. Ultraviolett, das eine solche Reaktion zustande bringen kann, war eben nicht vorhanden. Und da mußte sich der grüne Farbstoff Chlorophyll herausbilden, der die rotorange-farbenen Strahlen absorbiert und mit ihrer Hilfe Wasser und Kohlensäure chemisch bindet. So entstand das erste organische pflanzliche Lebewesen. Ob es direkt aus den Elementen entstand, oder ob dazu lebende Keime von außen auf die Erde gebracht werden mußten, ist noch eine unentschiedene Frage. Die Keime können aus dem Weltraum vielleicht durch den sogenannten Lichtdruck zu uns getrieben sein. Wie die Versuche von Rahm zeigen, können niedere Organismen, wenn sie in Trockenstarre gebracht und ihre Lebensfunktionen ausgeschaltet werden, bis zu der Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt und danach wieder lebend gemacht werden (s. dar. Kap. 3, Teil II, S. 244). Solche kleinen scheintoten Gebilde könnten also in dem kalten Weltraum solange herumfliegen, bis sie irgendeinen Himmelskörper treffen, wo die Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse zu ihrem Aufleben günstig sind. Natürlich gehen sie beim Fluge im Weltraum oft der Gefahr entgegen, ganz abgetötet zu werden, erstens durch ultraviolette Strahlen, die sie ganz vernichten können, zweitens durch giftige Gase wie CN; andererseits können ihnen die dunklen feinen Staubmassen, die im Weltraume in großen Dimensionen herumfliegen, wieder Schutz geben, so daß die Anschauung von Arrhenius, daß die Verbreitung des Lebens im Weltall durch solche herumirrenden Keime stattfindet, nicht von der Hand zu weisen ist. Der Lichtdruck auf eine senkrecht zum Strahl liegende Fläche folgt der Formel:

$$p = \frac{E}{c}(1 + R)$$

wo E die Strahlungsenergie, c die Lichtgeschwindigkeit und R den Reflexionskoeffizienten bedeuten. Daraus folgt, daß spiegelnde Flächen doppelt so stark gestoßen werden wie die schwarzen Körper. Der gesamte Lichtdruck, den die Sonnenstrahlung auf 1 qm eines völlig schwarzen Körpers an der Erdoberfläche ausübt, beträgt 0,45 Dyn, ist also sehr klein. Der experimentelle Nachweis war daher schwierig. Der Druck auf die ganze bestrahlte Erdoberfläche ist zwar absolut groß (er entspricht einem Gewicht von ungefähr 57000 Tonnen), er ist aber verschwindend klein gegenüber der Massenanziehung, die die Erde

von der Sonne erfährt (3 6.10^{18} Tonnen). Bei kleinen Körpern ist es anders. Bei Teilchen von 0,3 bis 0,2 μ Durchmesser und der Dichte 1 (für eine bestimmte Wellenlänge ausgerechnet) überwiegt in Erdentfernung der Strahlungsdruck der Sonne ihr Gravitationsfeld sehr erheblich. Nach der Theorie von Eddington spielt der Strahlungsdruck auch beim Aufbau der Fixsterne eine bedeutende Rolle, indem bei sehr großen Sternen mit hoher Temperatur der innere Lichtdruck die gegenseitige Anziehung der Teilchen überwiegt und die Sterne explodieren. Die Masse der größten leuchtenden Sterne kann deshalb nicht eine bestimmte Größe übersteigen.

Man kann den Lichtdruck sehr einfach auch im großen Auditorium demonstrieren. Dazu wird vom Verfasser [1]) folgender Versuch mit Erfolg verwendet. In ein breites T-Rohr wird etwas von dem feinem und leichten Staub von dem Pilz Bovista Likoperdon gebracht und das Rohr mit der Gaedepumpe evakuiert. Fällt ein konzentrierter Lichtstrahl von einem sehr starken Kohlenlichtbogen in der Richtung der Achse des dritten Rohrstücks ein und dreht man das Rohr schnell um die Achse um, so müssen die fallenden Staubteilchen den Lichtstrahl passieren; in diesem Moment bekommen sie einen Lichtstoß und beschreiben eine leuchtende Parabelbahn. Besonders schön gelingt dieser Versuch, wenn man das Rohr ein wenig geneigt hält, damit die Teilchen längs der Rohrwand gleitend niederfallen können. In der Fig. 90 ist der Versuch schematisch abgebildet.

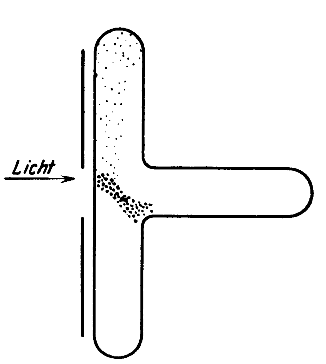


Fig. 90. Demonstration des Lichtdruckes.

6. Das Problem des Sehens.

Hätten wir Menschen keine Augen, so hätten wir nie die bisherige Kulturstufe erreichen können, weil uns dann das feinere Wahrnehmen der uns umgebenden Welt gefehlt hätte. Von allen unseren Sinnen ist dieser der empfindlichste und der wichtigste. Und wenn wir Apparate bauen, die ja nichts anderes als die Erweiterung unserer Sinne darstellen, so bemühen wir uns, sie immer mit irgendeiner optischen Erscheinung, sei es Lichtsignal, Zeigerbewegung, Helligkeitsunterschied usw. zu verbinden. Und trotzdem ist das Auge ein noch sehr unvollkommener Apparat. Sein Hauptmangel ist die enge Begrenztheit des Bereichs der sogenannten sichtbaren Strahlen, auf die das Auge reagiert. Das

[1]) J. Plotnikow: Indian Jour. of Physics **2**, 177 (1928).

übrige große Gebiet des Spektrums der strahlenden Energie ist für uns verschlossen. Und wie würde die Welt anders aussehen, wenn wir auch mit Hilfe der Wärmestrahlen, der ultravioletten, Röntgen-, γ- und Ultra-γ-Strahlen sehen könnten! Obwohl die Menschen von der Wichtigkeit des Augenapparates für unser Dasein schon längst überzeugt sind und eine erdrückende Forschungsliteratur seit uralten Zeiten darüber vorhanden ist, wissen wir, wie in ganz kurzer Form dargestellt werden soll, über den inneren Mechanismus des Sehens gar nichts.

Daß die Peripherie der Retina lichtempfindlich ist, war schon J. Herschel (1862) bekannt. Boll hatte (1876) den Sehpurpur (auch Rhodopsin genannt) extrahiert, sein Ausbleichvermögen und seine Löslichkeit in Gallensäure konstatiert. Von Schultze und Kühne wurde gefunden, daß die Stäbchen das Pigment enthalten, und daß ihre Enden den Lichtreiz für Hell und Dunkel aufnehmen. Die Zapfen dienen zur Unterscheidung der Farben. Weiter haben sich mit diesem Problem Ewald, Moser, Kötten, Abelsdorf u. a. beschäftigt. Die letzten zwei fanden, daß das Lichtabsorptionsmaximum bei 500 mμ (gelbgrün) liegt. Die Spektralempfindlichkeit verändert sich mit dem Alter (Schober).

König hat die Lichtabsorptionskurve des Sehpurpurs und ihren Zusammenhang mit der Helligkeitsempfindung gemessen. Kries hat näher den Zusammenhang der Zapfen und Stäbchen mit Farben und Helligkeitsempfindung studiert. Weiter folgen die grundlegenden Arbeiten von Trendelenburg. Lasareff hat auf Grund der bisherigen Arbeiten und unter Zugrundelegung des photochemischen Absorptionsgesetzes von Grotthuss und van't Hoff eine Theorie entwickelt. In dieser Richtung sind noch die Arbeiten von Bloch, Charpantier, Mac Dougall, Blondel, Hecht, Garten, Joly, Ives u. and. zu verzeichnen. Die Lichtempfindlichkeit der Seescheibe Ciona und der Muschel Mya ist nach Hecht mit Kontraktion verbunden. Nach Murr sollen die Katzenaugen für 500 mμ 40mal und für 620 mμ 80mal empfindlicher sein als das menschliche Auge. Das Licht, das noch auf die Katzenaugen wirkt, könnte erst nach 10 Minuten langer Exposition eine Wirkung auf die photographische Platte ausüben. Nach Bächtiger absorbiert die Augenlinse von 400 mμ an und fluoresziert dabei, die Hornhaut von 315, die Glaskörper von 305 mμ an. Die Netzhaut empfindet noch Wellen bis 335 mμ als Lichtreiz. Nach den Messungen von Goodeve, Taylor, de Groot kann das Auge noch die Linie 312,5 mμ deutlich als Farbe (ähnlich der Linie 405 mμ) wahrnehmen. Saidmann hat das zuerst festgestellt. Die ultraroten und Wärme-Strahlen müssen nach Plotnikow, ähnlich wie von der Oberfläche des Körpers, infolge der Streureflexion auch von der Hornhaut zurückgeworfen werden und können deshalb keine schädliche Wirkung

auf das Innere des Auges ausüben. (Vergl. Kap. 2, S. 40.) Bei Belichtung der Oberfläche des Körpers mit verschiedenen Farben erhält man mit geschlossenen Augen Farbenempfindungen (Boerschmann).

Die Empfindlichkeit im Grün wird auf $2.10^{-15} \frac{\text{cal.}}{\text{seccm}^2}$ geschätzt. Nur die speziell sensibilisierten photoelektrischen K-Zellen ergeben etwa dieselbe Empfindlichkeit.

Wenn es für uns Photochemiker auch verlockend scheinen mag, das Problem des Sehens allein photochemisch zu erklären, so scheint die Sache hier doch nicht so einfach zu sein. Man weiß zwar, daß im Auge sich ein Farbstoff befindet, der Sehpurpur (Rhodopsin) genannt wird und der im Lichte, dem photochemischen Gesetz von Grotthus und van't Hoff folgend, mit dem TK = 1 ausbleicht (Hecht), aber das genügt noch nicht, um diese Reaktion als die ausschlaggebende für die Lichtempfindung zu halten. Erläutern wir das eben Gesagte näher. Wir kennen die chemische Struktur des Sehpurpurs nicht, und deshalb wissen wir auch nichts über seine photoaktiven Komponenten, über seine Streifen der photochemischen Absorption und über den Charakter der Reaktion. Es ist nicht ausgeschlossen, daß seine chemische Struktur sich mit der des Chlorophylls oder des Blutes als verwandt erweisen wird. Bei starker und langer Belichtung bleicht er aus. Im Dunkeln regeneriert er sich oder wird durch Zufluß neuer Portionen ersetzt. Im letzteren Falle würde das den Fall, der im Kap. 3 S. 332 beschrieben ist, darstellen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß dieser Prozeß des Ausbleichens des Sehpurpurs viel langsamer vor sich geht als der Prozeß der Lichtempfindung. Der letztere erfordert eine Zeit von Bruchteilen einer Sekunde (0,07″) und der erstere einige Minuten, um eben wahrnehmbare Veränderungen konstatieren zu können. Diese Tatsache gibt viel zu denken. Unwillkürlich erhebt sich der Zweifel, ob diese Ausbleichreaktion der ausschlaggebende Faktor für die Lichtempfindung ist. Wir wissen auch nichts über den Charakter des Ausbleichens: ob das eine Oxydation, Reduktion, Zerfall oder intramolekulare Umlagerung ist? Ob dieser Prozeß allein vor sich geht oder das Medium dabei eine Rolle spielt und welche? Ob dieser Farbstoff die Hauptreaktion bestimmt oder nur ein photochemischer Katalysator ist, der sich dabei selbst verändern kann, ähnlich dem Chlorophyll? Ob diese katalytische Wirkung eine Kontaktkatalyse, eine Übertragungskatalyse darstellt oder durch Fluoreszenz oder photoelektrischen Effekt hervorgerufen wird? Ob nicht andere Photokatalysatoren vorhanden sind, die die Hauptrolle spielen oder das Entstehen des Farbenempfindens stark beeinflussen und die noch nicht entdeckt worden sind? Ob eine Einführung von Katalysatoren ins Auge das Sehvermögen und die Farbenempfindlichkeit zu ändern imstande ist? In welcher Beziehung steht die Dunkeladaption des

Auges, bei der bekanntlich der Sehpurpurgehalt vermehrt wird, zu der Funktion des Farbenempfindens? Wie kommt es, daß an der Stelle des deutlichsten Sehens kein Sehpurpur nachweisbar ist? Ob die photogalvanischen und photoelektrischen Erscheinungen, deren Vorhandensein experimentell nachgewiesen ist, hier nicht die erste Rolle spielen? Ob nicht der Farbstoff im Lichte irgendeine Eigenschaft erhält, die den Reiz hervorruft? Es könnten z. B. Reduktionseigenschaften sein, ähnlich wie beim Methylenblau, das vorbelichtet Silbersalze reduzieren kann (s. dar. Farbst. S. 834 Teil IV). Diese Farbstoffe reagieren auf das schwächste Licht. Pospišil meint, daß der Reiz mechanisch hervorgerufen wird, weil das absorbierte Licht die kinetische Energie der Moleküle nach der Formel: $h\nu = \frac{mv^2}{2}$ erhöht. Das sind alles Fragen, die auf Grund des vorhandenen, zwar sehr umfangreichen Versuchsmaterials noch nicht beantwortet werden können, und nur ein enges Zusammenarbeiten der Physiologen, Chemiker, Physiker und Photochemiker kann uns zur Lösung dieser Fragen führen. Dabei muß noch besonders betont werden, daß nur die Versuche von Wert sein können, die mit dem Sehpurpur und anderen Komponenten, die hier in Betracht kommen können, selbst ausgeführt und nachher am lebenden Auge nachgeprüft werden. Einseitige Analogieschlüsse nach Farbstoffausbleichreaktionen, deren Mechanismus uns noch wenig bekannt ist, zu ziehen, ist sehr gewagt und kann zur Klärung der Sache wenig beitragen, sondern umgekehrt nur Verwirrung anrichten. Die Größe der Mindeststrahlung, die auf das Auge noch einen Reiz ausübt, haben Ives, Reeve, Noddack u. a. bestimmt.

P. Bächtiger, Helv. Physica Acta **5**, 102 (1932).
F. Boerschmann, Lichttherapie von H. Meyer, S. 319 (1928).
C. Goodeve, Nature **134**, 416 (1934); vergl. auch S. 494 (Groot), S. 736 (Fabry), S. 777 (Edridge-Green), S. 898 (Schober) und Bd. **135**, 68 (1935) — Groot).
Hecht, Zeit. angew. Chem. **38**, 751 (1925); Naturwiss. **13**, 66 (1925); Jour. opt Amer. Soc. **9**, 211 (1924).
P. Lasareff, Königsberger Naturw. Ges. **5**, 81 (1928); C. R. (russ.) **4**, 54, 60 (1934).
W. Noddack, in Geiger u. Scheel, Handb. d. Phys. **23**, 628 (1926).
J. Plotnikow, Zeit. wiss. Photogr. **22**, 108 (1923); Photoch. f. Mediziner (1928).
Pospišil, Phys. Zeits. **31**, 450 (1930).

Einwirkung des Lichtes auf Eiweißstoffe.

Im Zusammenhang damit steht auch unsere Kenntnis über die Lichtwirkung auf Eiweißstoffe; deshalb seien auch dieser Frage hier einige Worte gewidmet. Wie wir gleich sehen werden, sind unsere Kenntnisse auch hier sehr gering.

Die Eiweißstoffe sind auch als lichtempfindliche Körper anzusehen; sie verändern sich meistens in der Weise, daß sie schwer löslich werden. Die Albumine verwandeln sich in unlösliche Hobaline. Dadurch erklärt sich die Altersweitsichtigkeit und der Altersstar. Diese photochemischen Prozesse der Eiweißveränderung werden durch eine Reihe von Körpern katalytisch beeinflußt. Ein äußerst wirksamer Katalysator ist Chlorophyll. Weiter können Eisen und Mangansalze als starke positive Katalysatoren bezeichnet werden. Schwächer wirken Arsen-, Uran- und Quecksilbersalze. Als positive Katalysatoren seien noch Phylloporphyrin, Hämatoporphyrin, Harnstoff, Traubenzucker, Azeton, Milchsäure, Alkohol und andere Stoffe angeführt. Das Pigment in der Haut der Menschen ist ein negativer Katalysator. Das weitere Studium dieser Verhältnisse ist von großem Interesse und von Wichtigkeit für unseren Organismus, denn es ist möglich, viele Prozesse in gewünschter Weise zu beeinflussen (Fr. Schanz)[1].

Der Mechanismus der Hydrolyse des Eiweißes ist bisher noch nicht geklärt. Mischtschenko[2]) hat gefunden, daß das Eiweiß mit niedrigerem Molekulargewicht viel lichtempfindlicher ist als das mit höherem. Vielleicht könnte man die zeitlichen Veränderungen mit Hilfe der longitudinalen Lichtstreuung besser als mit den chemischen Methoden verfolgen.

IV.

Die Nahrungsfragen der Zukunft.

1. Strahlungskraft der Sonne und des Weltraumes.

Wie am Anfange dieses Buches erwähnt wurde, ist unser Gedeihen durch das günstige Zusammenwirken der drei Hauptfaktoren, des Lichtes, des Wassers und des Kohlenstoffs, bedingt. Versuchen wir jetzt, wenn auch in groben und großen Zügen, uns über diese Verhältnisse ein einigermaßen klares Bild zu verschaffen. Beginnen wir mit der Sonne, dieser energiespendenden Urquelle unseres Daseins. Am anschaulichsten ist es, in Form einer Tabelle 4 die Energiebeträge der Sonne wiederzugeben (S. 66, daz. S. 9 Kap. II).

Für den Haushalt der Erde ist die Strahlungsmenge von Bedeutung, die durch die Atmosphäre hindurch auf die Erdoberfläche fällt, und die ist sehr variabel. Wie aus dem Kap. II zu ersehen ist, sind die atmosphärischen Verhältnisse sehr kompliziert und instabil. Sie befinden sich in ständigem Wechsel, und darum kann man auch das sogenannte »Strahlungsklima« nicht in einen festgefügten Rahmen der Regeln

[1]) F. Schanz, S.-A. Münch. med. Wochensch., S. 643, 1315 (1915); Bioch. Z. **71**, 406 (1915); Pflüg. Arch. **164** (1916).

[2]) Mischtschenko, Strahlentherapie, **30**, 707 (1928).

Tabelle 4.

Die Ausstrahlung der Sonne in Kalorien und Erg.

Die Sonnenmasse ist gleich	$1,98 . 10^{33}$ gr.
Radius der Sonne	$6,95 . 10^{10}$ cm
Ausstrahlung pro Sekunde und Gramm	1,92 Erg.
Jahresausstrahlung pro Gramm	$1,25 . 10^{41}$ Erg.
Räumliche Jahresausstrahlung der ganzen Sonne	$3,8 . 10^{33}$ gr. cal.
Jahresausstrahlung auf Erdquerschnitt	$1,68 . 10^{24}$ gr. cal.
Pro Minute auf Erdquerschnitt	$3,2 . 10^{18}$ gr. cal.
Pro Jahr auf cm^2	$1,1 . 10^{6}$ gr. cal.
Pro Tag auf cm^2	$3,0 . 10^{3}$ gr. cal.
Pro Minute auf cm^2 (Exterrestrische Solarkonstante)	1.95 gr. cal.

und Gesetze einordnen. Wir sind vielmehr gezwungen, an jedem einigermaßen wichtigen Ort der Erde Stationen einzurichten, die neben den meteorologischen Beobachtungen auch die Strahlungsverhältnisse registrieren. Dies ist aber bei weitem nicht ein so einfaches Problem wie die Wetterregistrierung. Uns genügt es nicht, die ganze Strahlungsenergie zu messen, sondern auch ihre Verteilung nach den Wellenlängen. Denn für die biologischen und Pflanzenwachstumsprobleme ist es gar nicht gleich, ob wir bei gleicher Gesamtenergie die ultravioletten, die Wärme- oder die sichtbaren Strahlen im Überschuß haben. Denn, wie wir gesehen haben, sind die Wirkungen verschiedener Strahlen ganz verschieden. Am Fehlen der roten Strahlen könnten die Pflanzen zugrunde gehen. Beim Überschuß der Dornostrahlen würden die Lebewesen zugrunde gehen. Am Überschuß der Wärme könnten wir ersticken. Nur im harmonischen Zusammenwirken aller Strahlenarten ist die günstige Entwicklung aller Lebewesen gesichert. Daraus erhellt die große Bedeutung des Studiums des Strahlungsklimas.

Um dem Leser eine Vorstellung zu geben, wie sich die Sonnenintensität täglich stark ändern kann, sei hier in der Fig. 91 ein Teil eines Sonnenintensitätsdiagramms, das im Institut des Verfassers vom 1. April bis November 1929 von einem seiner Mitarbeiter, Herrn Würth, gemessen wurde. Charakteristisch ist ein starkes Steigen der Intensität sofort nach dem Regen, wenn die Atmosphäre vom Staub gereinigt ist. Dauert die Trockenperiode eine längere Zeit, so beginnt die Intensität ständig abzufallen. Die Ultraviolettintensität, besonders im Dorno-Gebiet, ist noch empfindlicher gegen Staub und Dunst und tritt stark nur sofort nach dem Regen hervor. Es fehlt auch nicht an Methoden und Apparaten, die dazu angewandt werden, um dieses Problem praktisch zu lösen, aber wir sind noch weit entfernt von dem, wie es sein soll. In der letzten Zeit traten die thermo-photo-elektrischen und bolometrischen Methoden in den Vordergrund. Jede hat ihre guten und schlechten Seiten. Jetzt kommt noch die neue thermophotometrische

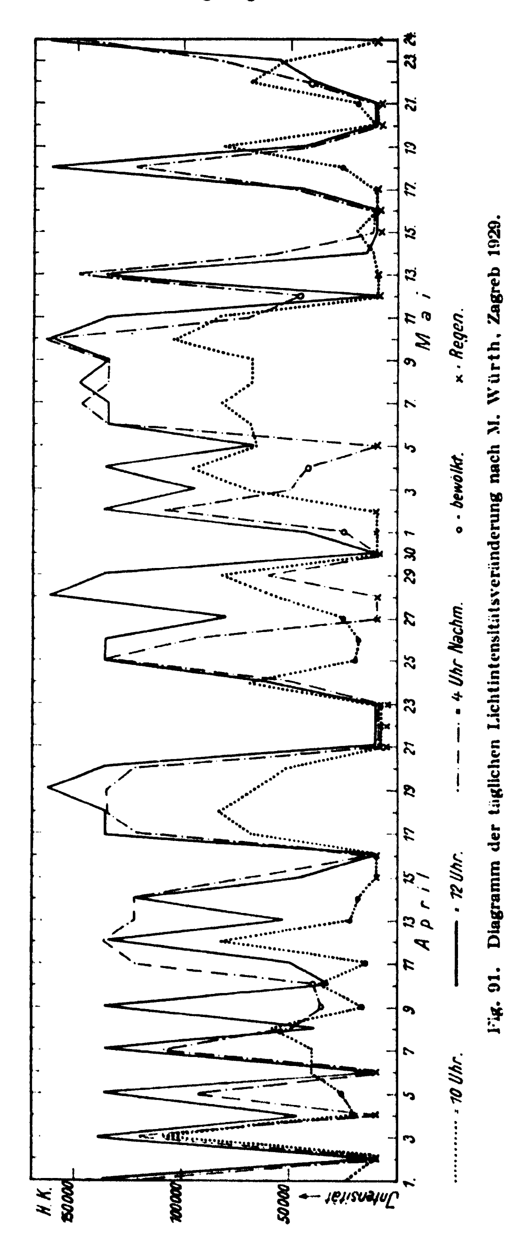


Fig. 91. Diagramm der täglichen Lichtintensitätsveränderung nach M. Würth, Zagreb 1929.

(richtiger photogaskinetische) Methode [1]) hinzu und es erweckt den Anschein, daß, wenn sie handlicher und einfacher gestaltet wird, sie den Forderungen der klimatischen Lichtmessungen und besonders im langwelligen Wärmegebiete am besten gewachsen sein wird.

Uns interessiert hier noch etwas anderes, nämlich die Frage nach der Konstanz der Sonnenstrahlung selbst. Einmal war doch die Sonne viel heißer und hat mehr Licht ausgesandt. Wie steht es nun mit der Abkühlung der Sonne und der Abschwächung ihrer Strahlungsintensität? Davon hängt ja unser Dasein ab. Werden wir zu wenig Sonnenlicht empfangen, so wird auch unsere Erde sich schnell abkühlen, weniger Pflanzen werden wachsen können, und unsere Existenz wird in Frage gestellt. Darauf kann man die beruhigende Antwort geben, daß keine Anzeichen einer schnellen Abkühlung der Sonne und einer Verminderung ihrer Strahlungsintensität vorhanden sind. In der Zeitperiode, wo die Wissenschaft sich mit dieser Frage beschäftigt hat, ist überhaupt keine Verringerung der Sonnentemperatur auf ihrer Oberfläche festgestellt worden. Worauf das zurückzuführen ist, ist schwer zu sagen.

Wenn man annimmt, daß durch Aussendung der Strahlung der Körper an Materie verliert (vgl. S. 7 Anm. 1), so müßte die Sonne in jeder Sekunde 4 Mill. und im Jahr 133.10^{12} Tonnen ihres Gewichtes verlieren. Gegenüber der Gesamtmasse der Sonne ist das ein verschwindend kleiner Betrag. Welche Prozesse sich aber im einzelnen innerhalb der Sonne abspielen, ob und wie die Temperatur im wesentlichen konstant gehalten wird, welche Rolle insbesondere Prozesse der Radioaktivität und des Atomzerfalls spielen, wie hoch die Temperaturen im Innern der Sonne sind, das alles sind Fragen, auf die die heutige Physik noch keine sichere Antwort zu geben vermag. Uns genügt hier die Tatsache, daß kein merklicher Abfall der Sonnenstrahlungsintensität stattfindet, d. h. daß von dieser Seite unserer Existenz keine Gefahr in der allernächsten Zukunft droht.

Die kosmischen Hessstrahlen oder Höhenstrahlen übertragen bei jedem Elementarprozeß eine große Energie (ihrer Frequenz 3.10^{23} entsprechend besitzt das Mol-Lichtquant $Nh\nu = \Phi$ die Größe 3.10^{10} Kal); wegen ihrer sehr kleinen Wellenlänge von etwa 10^{-6} $m\mu$ sind sie sehr durchdringend. Bei genügend großen Schichtdicken der Materie müssen sie jedoch ganz absorbiert und in Wärme umgewandelt werden. Ob sie die radioaktiven Prozesse beeinflussen können, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt worden.

Demzufolge muß auch unsere Erde samt Atmosphäre die ganze Energie der kosmischen Strahlen, die auf sie fällt, absorbieren und in Wärme umwandeln. Es fragt sich nun, ob die Menge dieser Strahlung

[1]) Max. Plotnikow jr., Dissert. Zagreb (1933). »Acta physica Polonica« II, 336 (1933); IV, Heft 3 (1935); Ann. Actinometrie, I, 13 (1935).

so groß ist, daß sie irgendwie den Wärmehaushalt unserer Erde merklich beeinflussen könnte. Nach Berechnungen von Regener[1]) soll das nicht der Fall sein; nach ihm empfängt die Erdoberfläche $1{,}8 . 10^{16}$ erg pro sec, d. h. 2,4 Millionen PS oder $4{,}2 . 10^{8}$ Gramm-Kal/sec. Im Verhältnis zu der Wärme, die die Erde von der Sonne bekommt, ist das sehr wenig. Dagegen könnte diese Strahlung im Weltraume und besonders in der Nähe der Zentren der Ausstrahlungen von Bedeutung sein. Im Weltraum bewegen sich außer den sichtbaren Sterngebilden und Nebeln noch dunkle Staubwolken von großen Dimensionen. Sie dürften alle Strahlungen, sichtbare, kosmische, Elektronen, radioaktive in sich aufsaugen und demzufolge die Temperatur des Weltraums steigern. Deshalb ist sie nicht gleich dem absoluten Null, sondern ungefähr 40° abs. Es ist anzunehmen, daß außer den leuchtenden Gasen auch kalte Gasmassen im Weltraume herumfliegen; diese absorbieren wiederum und tragen ihrerseits zur Temperaturerhöhung bei. Selbstverständlich ist aber die Konzentration der Materie im Weltraume sehr klein, sie entspricht unserem größten Vakuum. Die Energie des sichtbaren Lichtes, das uns der Weltraum außer der Sonne zukommen läßt, ist ungefähr ebenso groß wie die der kosmischen Strahlen. Daher ist auch von dieser Seite keine besondere direkte Wirkung auf das Leben auf der Erde zu erwarten.

2. Trocknung der Kontinente und das Problem der Wasserversorgung.

Anders steht es mit dem Wasser; die Sicherheit für eine auch in der Zukunft genügende Wasserversorgung ist, so paradox es auch klingen mag, viel geringer, obwohl der größte Teil der Erdoberfläche mit Wasser bedeckt ist. Erinnern wir uns an ein Schulexperiment. Wenn wir unter eine Glasglocke (s. Fig. 92) eine Kristallisierschale mit dest. Wasser, und in die Mitte dieser Schale ein Gläschen mit Salzwasser stellen, so wird das Wasser aus der Schale langsam verschwinden — sie wird langsam austrocknen, weil der Dampfdruck des Salz-

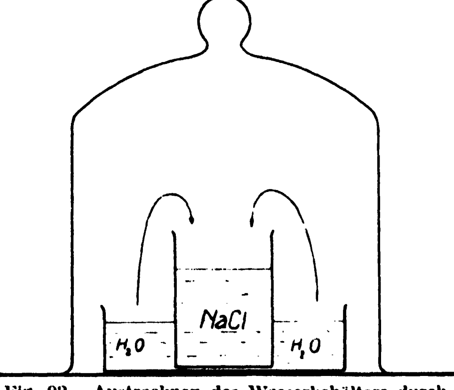


Fig. 92. Austrocknen des Wasserbehälters durch die Salzlösung.

[1]) E. Regener, Z. f. Phys. 80, 666 (1933).

wassers viel kleiner ist als der des reinen Wassers, es muß eine Destillation erfolgen. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei einer Insel in der Mitte des Meeres und auch bei den großen Kontinenten gegenüber den Ozeanen. Hätten wir eine ruhige gleichmäßige Atmosphäre, so würde dieser Prozeß der Austrocknung der Kontinente ziemlich rasch vor sich gehen. Durch die Witterungserscheinungen, Regen, eigene Wasserquellen, Waldbedeckungen, Adsorptionskraft der Erde, Binnenseen usw. wird der Prozeß stark verlangsamt. Man könnte glauben, daß gerade durch Regen das Wasser, das durch die Flüsse ins Meer gebracht wird, wieder zurückgewonnen wird und so ein Kreislauf besteht. Das ist aber nicht der Fall. Die Wolken, die über dem Ozean entstehen, kehren in Form des Regens wieder zu ihm zurück. Nur ganz in der Nähe der Meeresküsten erhält auch das Festland etwas davon. Die Kontinente nähren sich von ihrem eigenen Wasservorrat, der langsam immer kleiner und kleiner wird. Wenn man die Erdkarte betrachtet, so wird man staunen, wie viel wasserarme Gebiete man da vorfindet: die großen russischen und mongolischen Steppen und Sandwüsten, das Gebiet rund um das Kaspische Meer und den Aralsee, die Sandwüste von Gobi, die wasserarmen Tibetgebirge; die Inseln und Küsten an der Adria, wo man meistens von Zisternenwasser lebt, Südafrika, die Wüste Sahara, Arabien mit dem einst blühenden und fruchtbaren Mesopotamien, der größte Teil von Australien, der südliche Teil von Südamerika usw. stellen fast ganz ausgetrocknete Gebiete dar. Das progressive Wachstum der Menschenzahl steigert in noch stärkerem Maße den Wasserverbrauch; das Wasser wird in den meisten Fällen durch Kanalisation zu den Flüssen, d. h. zum Meer geführt und geht für uns eigentlich verloren. Die Schwierigkeit der Wasserversorgung wächst in vielen Gegenden unserer Erde immer mehr. Dazu kommt noch die Abschwächung der Bewaldung, die für das Festhalten des Wassers von großer Wichtigkeit ist. Man könnte einwenden, daß die moderne Technik auch diese Schwierigkeit wird überwinden können, indem sie das Meerwasser von dem Salz befreit und es wieder dem Festlande zuführt. Gewiß, das kann die Technik erzwingen, aber jeder Prozeß, der gegen den natürlichen Verlauf gerichtet ist, ist immer mit Energieaufwand verbunden; wir müssen dazu Energie aus dem Energieinhalt der Erde auftreiben, wo es sich doch gerade darum handelt, diese Energie möglichst rationell und sparsam zu verbrauchen.

Das statistische Material ist noch zu dürftig, um sich über die Geschwindigkeit dieses Austrocknungsprozesses der Kontinente irgendein klares Bild zu verschaffen. Es wäre aber Zeit, dieser Frage das entsprechende Interesse zu widmen.

Aus dem eben Gesagten darf man nicht den Schluß ziehen, daß

uns von dieser Seite schon in der allernächsten Zukunft eine direkte Gefahr droht; es wäre aber sehr erwünscht, daß der zügellosen Wasserverschwendung ein Ende gemacht wird, daß man zu einer rationelleren Wasserverteilung und zu sparsamem Verbrauch übergeht und für das Festhalten des Wassers auf den Kontinenten sorgt.

3. Kohlenstoffvorräte und die drohende Hungersnot.

Beim Kohlenstoff stehen wir am schlechtesten, und zwar aus folgenden Gründen. Als etwa vor 2 Milliarden Jahren auf der flüssigen Erdkugel die ersten festen Krusten sich gebildet hatten, konnten auf ihr nur wenige Verbindungen existieren, weil bei so hohen Temperaturen nur wenige Verbindungen beständig sind. Zur Erläuterung seien einige Beispiele angeführt. So sind z. B. bei Temperaturen über 4000° in erster Linie die Karbide existenzfähig. Von diesen ist das stabilste das Wolframkarbid, das etwa bei 6000° seinen Siedepunkt besitzt. Dann folgen Tantalkarbid (Sp. ca. 5500°), Zirkon und Thoriumkarbid (Sp. ca. 5000°). Den Karbiden schließen sich manche Oxyde, wie z. B. Zirkon- und Thoriumoxyd (Sp. ca. 4000°) an. Manche Metalle, wie Platin, Iridium sieden etwa bei 4500°. Unter 4000° sind andere Karbide und auch Oxyde, wie Al_2O_3, SiO_2, MgO (ca. 3500°), beständig. Auch die Schmelzpunkte dieser Körper sind dementsprechend hoch. So z. B. hat ThO_2 den Schmelzpunkt 3050°, MgO 2800°, HfO_2 2780°, HfC 3880°, TaC 3880°. Bei etwa 2000° können auch manche Gase, wie Azetylen, HCN, CN, CO existieren. Von ihnen ist das Kohlenmonoxyd am stabilsten und außerdem noch H_2 und O_2.

Diese Stabilitätsreihenfolge ist für gewöhnlichen Druck gedacht. Wie sich die Verhältnisse bei sehr hohen Drucken, die im Inneren der Erde herrschen, gestalten, wissen wir nicht. Sicherlich werden andere Verbindungen, andere Modifikationen existenzfähig sein, von denen wir noch keine Ahnung haben.

Je tiefer die Temperatur der Erdoberfläche sank, um so mehr bildeten sich andere Verbindungen und in erster Linie CO_2, die Karbonate, die Silikate, dann H_2O, das mit den Karbiden die Gase CH_4, C_2H_2, C_2H_6, C_2H_4 bilden mußte; diese wurden weiter durch Sauerstoff zu CO_2 verbrannt. Die Entzündung konnte durch vulkanische Explosionen oder durch Blitze erfolgen. Das Wasser kondensierte sich langsam und bedeckte immer größere Flächen und absorbierte auch die Kohlensäure. Die Karbonatbildung wurde überall immer intensiver. Dann begann das organische Leben, das auch viel Kohlensäure in Anspruch nahm. Die kleinen Meereslebewesen mit den Muscheln lagerten nach dem Absterben die Kohlensäure am Meeresboden als Karbonate ab. Durch Regen und Feuchtigkeit wurden die Oxyde und Silikate zersetzt und in lösliche Karbonate verwandelt, die wiederum zum Meere flossen,

und schließlich nach 2 Milliarden Jahren der Existenz der Erdkruste ist durch diese Prozesse fast die ganze Kohlensäure aus der Atmosphäre zum Verschwinden gebracht; sie beträgt heutzutage nur 0,03%. Die Tabelle 5 nach Plotnikow[1]) illustriert uns am besten die Verteilung des Kohlenstoffes auf der Erde. Sie kann natürlich keine Genauigkeit beanspruchen. Ihr Zweck ist nur, den ungefähren Größenordnungscharakter der Verteilung und die Richtlinie der Entwicklung anzugeben.

Tabelle 5.

Kohlenstoffverteilung.

1. Gebunden in Steinen als Karbonat »ohne Meeresboden«	15000	Billionen	Tonnen
2. Gelöst im Ozean	20	,,	,,
3. Im Boden als Kohle, Naphtha usw.	3	,,	,,
4. Im Luftmeer als CO_2	0,6	,,	,,
5. Gebunden in Pflanzen (Wald, Holz, Kulturland, Steppen usw.)	0,3	,,	,,
6. Menschen und Haustiere	0,001	,,	,,

Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der organischen lebenden Welt vollzieht sich folgendermaßen:

$$CO_2 + H_2O + \text{Sonnenlicht}$$
$$\nearrow \qquad \searrow$$
$$\text{Menschen und Tiere} + O_2 \leftarrow \text{Pflanzen} + O_2$$

Wenn die Zahl der Menschen und Tiere immer dieselbe wäre und wenn kein Verlust der Kohlensäure erfolgte, so könnte dieser Kreislauf unendlich lange bestehen. Aber da diese beiden Vorbedingungen nicht erfüllt sind, sondern die Kohlensäure aus dem Kreislauf immer mehr verschwindet oder, wie man sagen könnte, biologisch entartet und die Zahl der Menschen und Tiere rapid wächst, so wird dieser Kreislauf in seiner Gleichgewichtslage stark gestört und immer nach der einen Seite — der Verschlechterung der Nahrungsbedingungen für die Menschen — verschoben. Diese Verschiebung nach der negativen Seite hin wird auch noch durch das Trocknungsphänomen der Kontinente verstärkt. Erläutern wir das näher.

Der Assimilationsprozeß in den grünen Pflanzenblättern ist von sehr komplizierter Natur (vergl. S. 709—729, Teil IV). Außer dem direkten photochemischen Prozeß, der in den »Körnern« des Chlorophylls unter Mitwirkung von »Plasma« stattfindet, spielt noch eine Reihe chemischer, kolloidchemischer, katalytischer und Diffusionsvorgänge aller möglichen Art eine große Rolle. In erster Linie müssen Kohlensäure und

[1]) I. Plotnikow, Umschau **36**, 281, 15 (1932); **38**, 463 (1934); vergl. ebd. S. 472 (Obst); ebd. S. 501, 543 (Graefe); ebd. **37**, 35 (1933) (Siegmund); Chem. Ztg. Naturw. Umschau **16**, 17 (1927) (Halbfaß).

Wasser in genügender Menge auf dem Diffusionswege zuströmen, damit sich der Prozeß im stationären Gleichgewichte befindet. Deshalb beeinflussen schon relativ geringe Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Luft stark den Vorgang. Es braucht der Prozentsatz der Kohlensäure in der Atmosphäre von 0,031% nur auf etwa 0,027% zu fallen, so hört die Assimilation fast ganz auf. Das kann man an den sehr lichtstarken und windstillen Tagen beobachten, an denen der Verbrauch an Kohlensäure groß ist, der Ausgleich der Konzentration von CO_2 in der Luft durch den Wind nicht erfolgt, wo die Blätter schnell welk werden und die Assimilation fast ganz aufhört. Wenn wir umgekehrt die Konzentration der Kohlensäure vergrößern, so verstärkt sich auch die Assimilation, aber dieser Prozeß geht nur bis zu einem gewissen Optimum, nämlich bis zu 10% CO_2. Weitere Vergrößerung der Konzentration von CO_2 bleibt schon ohne Einfluß, kann sogar den Prozeß abschwächen, d. h., daß der heutige Zustand der Atmosphäre von diesem Optimum, das sicherlich einmal auf der Erde vorhanden und von wuchtigem Pflanzenwachstum begleitet war, sehr weit entfernt ist. Ähnlich steht es auch mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre; auch sie darf nicht unter einen bestimmten Betrag sinken, sonst hört die Assimilation auf. Mit anderen Worten, wir befinden uns schon jetzt ganz nahe dem Minimum des Kohlensäuregehalts, unter dem kein normales Pflanzenwachstum und daher auch kein Gedeihen der Menschen und Tiere möglich ist.

Wieviel Kohlensäure können wir noch nutzbar machen? Im Luftmeere befinden sich, wie aus der Tabelle 5 zu ersehen ist, 0,6 Billionen Tonnen CO_2, 10% stehen uns also davon noch zur Verfügung d. h. 0,06 Billionen Tonnen bis das Minimum erreicht wird. Das macht eine Vergrößerung des schon vorhandenen Pflanzenvorrats auf der Erde um 20%. Nun fragt es sich, wielange uns das genügen wird, denn die Menschen vermehren sich sehr schnell, etwa auf das 2,5fache in jedem Jahrhundert. Jetzt haben wir 2 Milliarden Menschen auf der Erde, in 300 Jahren würden es schon etwa 30 Milliarden sein. Erläutern wir die Bedeutung dieser Zahlen ein wenig näher. Das Festland, das etwa 29,4% der ganzen Erdoberfläche ausmacht, beträgt rund 150 Millionen Quadratkilometer. Davon entfallen 50 auf Sandwüsten, Eiswüsten, Gebirge und sonstiges für Agrikultur unbrauchbares Land. Bleiben für Ackerbau, Wälder usw. 100 Millionen Quadratkilometer oder 10 Milliarden Hektar. Bei der jetzigen Menschenzahl würde das

pro Kopf	 5	Hektar ausmachen,
nach 100 Jahren	. 2	„
„ 200 „	0,8	„
„ 300 „	ca. 0,3	„
„ 400 „	ca. 0,1	„

Bei der heutigen Ertragfähigkeit des Bodens genügen pro Person für Ernährung, Bekleidung, Beheizung usw., kurz und gut für vollen Lebensunterhalt, 2 Hektar. Also zur Zeit wären wir in allem im Überschuß, wenn die ganzen nutzbaren Flächen der Erde bearbeitet und die Erträge gleichmäßig und gerecht verteilt würden. Beides ist aber nicht der Fall. Japan, China, Deutschland, Italien sind übervölkert. Auch Rußland leidet eigentlich an Übervölkerung, weil von den gesamten 2,1 Milliarden Hektar seiner Oberfläche 1,7 auf Sibirien entfallen, das fast ganz menschenleer ist, und sich fast die ganze Bevölkerung von etwa 150—160 Millionen auf das europäische Rußland, das nur 0,4 Milliarden Hektar besitzt, konzentriert. Sibirien wird wegen Menschenmangels wiederum nicht entsprechend ausgebeutet.

Also das ganze Problem bewegt sich darum, ob der Ertrag der Erde parallel mit dem Wachstum der Bevölkerung gesteigert werden kann. Auf eine merkliche Abschwächung der Schnelligkeit des Wachstums infolge der Kriege und großer Seuchen ist kaum zu rechnen. Bisher haben diese Faktoren das enorme Wachstum nicht verhindern können. Es ist auch kein Grund anzunehmen, daß das in der Zukunft geschieht. Vielleicht werden manche weißen Rassen durch künstliche Geburtenbeschränkung ihre Bevölkerungszahl zu ihren eigenen Ungunsten im Verhältnis zu den anderen, besonders den farbigen Rassen vermindern, was aber am Gesamtbilde nicht viel ändern wird.

Besorgniserregend genug sieht unsere Zukunft aus. Wir können uns heutzutage auch kein annäherndes Bild über die Geschwindigkeit machen, mit der die Kohlensäure aus der Atmosphäre verschwindet und in die Karbonate verwandelt wird; deshalb können wir noch nicht die endgültigen Verluste der Kohlensäure oder, besser gesagt, ihren biologischen Entartungskoeffizienten bestimmen. Wir wissen auch nichts Bestimmtes, wieviel Kohlensäure wieder der Atmosphäre zukommt und von wo? Einige Quellen sind uns bekannt, wie z. B. die Verbrennung der Kohle, die aus dem Erdinnern gewonnen wird. Hier zehren wir noch von dem Vorrat, der zu den Zeiten entstanden ist, wo die Atmosphäre noch einen höheren Prozentgehalt von CO_2 hatte und demzufolge einen verstärkten Pflanzenwuchs ergab. Diesen Teil können wir einigermaßen berechnen. Der Vorrat ist noch genügend groß, aber der Verbrauch an Kohle und Naphtha wächst sehr stark progressiv mit jedem Jahre, und diese Vorräte werden wohl sehr bald verbraucht werden, weil nur ein Teil, etwa 10%, davon technisch ausgenutzt werden kann (Siegmund). Möglicherweise könnte die im Ozean aufgelöste CO_2 ihre Verluste in der Atmosphäre decken. Ob dieser Ausgleichprozeß tatsächlich stattfindet und in welchem Umfange, muß durch Versuche erst festgestellt werden.

Bei Vulkanausbrüchen werden beim Durchgang der Lava durch die Karbonatschichten diese erhitzt und zersetzt; dadurch wird uns ein Teil der gebundenen CO_2 zurückgegeben. Die vulkanische Tätigkeit zeigt einen periodischen Charakter; aber wie es scheint, schwächt sich diese Tätigkeit mit dem Altern der Erde immer mehr ab, d. h. daß je kühler, dicker und fester die Erdkruste wird, desto seltener und schwächer die Eruptionen werden. Ob noch andere sichere Ersatzquellen für den verschwundenen Kohlensäurevorrat der Atmosphäre vorhanden sind, weiß man nicht. Für das Pflanzenwachstum sind die Verhältnisse, die an der Oberfläche und in relativ dünner Schicht in der Erdtiefe selbst herrschen, ausschlaggebend. Da wir sehr viel Karbonate besitzen, so könnte man aus ihnen CO_2 entwickeln. Dort, wo Wasserkräfte in großer Menge vorhanden sind, könnte man ihre Energie dazu verwenden. Aber wie soll man sie verwerten? In die Atmosphäre frei lassen würde wenig helfen. Reine Karbonate als Dünger zu verwenden, würde auch wenig Erfolg haben. Der Boden enthält zwar eine bestimmte Azidität und könnte in geringen Mengen CO_2 frei machen, die sofort vom Blatte assimiliert würde. Vielleicht gelingt es, eine besondere Verbindung aus Karbonaten herzustellen, die diesen Prozeß der Auswertung der CO_2 viel leichter macht. Es wurden auch schon Versuche gemacht, den Humus durch besondere Bakterien zu CO_2 zu oxydieren. Perceval und Senebier (1783), Godlevski, Saussure (1804), Kreußler (1885), Pfeffer (1897) u. v. a. haben sich mit diesen Problemen befaßt. In den letzten Jahren war eine Zeitlang das Problem, die reine Kohle als Düngemittel zu verwenden, sehr modern. Dagegen sind viel Einwände zu machen. Erstens ist die Kohle eine zu kostspielige und wertvolle Energiequelle, als daß man sie auf diese Weise verschleudern dürfte. Man braucht dazu 50% des Erdvolums. Wenn man auf der ganzen Erdoberfläche soviel Kohle benutzte, so wären wir sehr bald mit den Kohlevorräten zu Ende. Zweitens ist die reine Kohle selbst ein sehr träges Material, das sich bei gewöhnlicher Temperatur, sogar bei Einwirkung von $K_2Cr_2O_7$ im Lichte nur sehr schwer oxydieren läßt. Nur die Stickstoffverbindungen, die in der Braunkohle vorhanden sind, wirken als Düngemittel. Wir haben aber viel bessere und billigere Stickstoffdüngemittel. Einen guten Gedanken hat Anding ausgesprochen, daß man die Fäkalien von den Milliarden Menschen, statt sie durch Kanalisation dem Meere zuzuführen, in Form von Kohlenstoffverbindungen zurückgewinnen müßte. (Briefl. Privatmitteilung von Gotha-Sternwarte Juni 1934).

Aus allem Gesagten geht hervor, daß das Problem der Kohlensäureversorgung der Pflanzen das wichtigste und wohl bald auch das aktuellste sein wird. Genaue statistische Angaben über alle Einzelvorgänge, die den Kohlensäuregehalt der Luft negativ oder positiv

beeinflussen, müssen eruiert werden. Dann werden wir erst imstande sein, die Gesamtbilanz zu bestimmen und eine sicherere Prognose für die Zukunft zu stellen. Die Nahrungsschwierigkeiten müssen mit der Zeit immer größer und größer werden, und es wird auch die Zeit des allgemeinen Nahrungsmangels eintreten. Es fragt sich nun, ist denn die Wissenschaft so ohnmächtig, daß sie hier der Menschheit keine Hilfe wird leisten können? Es ist klar, daß sie alle Energiereserven, die vorhanden sind oder die noch entdeckt werden, dazu ausnutzen wird, um diesen kritischen Punkt des Eintretens der Hungersnot möglichst weit hinauszuschieben. Zu demütigend wäre es für den Menschen, nur wie eine bösartige Mikrobe auf der Erdoberfläche zu erscheinen, deren einziges Ziel es ist, die vorhandenen Energievorräte zu verschwenden, sie zu entwerten und dann selbst kläglich von der Erde zu verschwinden. Von den sozialen Verhältnissen und Weltanschauungen, die sich bilden werden, nachdem die Menschheit als Ganzes über ihr trauriges Schicksal im klaren sein wird, läßt sich heutzutage auch bei der stärksten Anstrengung der Phantasie kein Bild machen. (Literatur s. S. 729.)

4. Die Aufgaben der Photochemie.

Aus dem vorigen Kapitel ist der Schluß zu ziehen, daß der Photochemie der Zukunft die Lösung großer Probleme beschieden ist, von denen die Hauptaufgabe sein wird — die Agrikulturphotochemie auf eine solche Höhe der Entwicklung zu bringen, daß sie imstande sein wird, die Nahrungssorgen, die in der Zukunft unvermeidlich eintreten müssen, mit allen Mitteln der Wissenschaft, der Technik und des menschlichen Geistes erfolgreich zu bekämpfen. Die zweite große Aufgabe wird es sein, die Forschung über die heilende Wirkung des Lichtes derart zu fördern, daß die Gesundheit der Menschen fast ausschließlich durch die Lichtheilkunde reguliert wird[1]). Die dritte große Aufgabe ist das Problem des Sehens.

Das sind die Hauptrichtlinien, die die Lichtforschung einschlagen muß. In einer Richtung hat man schon begonnen vorzudringen, nämlich in der Lichtheilkunde. Eine erfreuliche und viel versprechende Zusammenarbeit der Photochemie mit der Biologie und Medizin hat damit schon ihren Anfang genommen. Von hier aus wird auch die Arbeit der zweiten Richtung angeregt und gefördert. Dieser Entwicklungsprozeß ist als ein ganz natürlicher zu bezeichnen. Denn vorläufig haben wir noch keine Nahrungsmangelsorgen, weil die heutigen Methoden der Ausnützung der Sonnenenergie auf dem Acker, trotz ihrer Primi-

---

[1]) J. Plotnikow, Einführender Vortrag auf der Lichtforscherversammlung in Hamburg über »die Photochemie im Dienste der Medizin«. Strahlentherapie **31**, 213 (1928).

tivität, vollständig genügen, die jetzige Zahl der Menschen zu ernähren. Deshalb fehlt hier der Antrieb zur weiteren Vertiefung in dieses Problem. Bei der Medizin ist es anders, sie hat schon eine ziemlich hohe Stufe der Entwicklung erreicht und erfordert immer stärkeren Eingriff der reinen Wissenschaften, wie der physikalischen Chemie, Kolloidchemie, Elektrochemie und Photochemie; mit Ausnahme der Photochemie haben alle diese Disziplinen heutzutage eine sehr hohe Stufe der Entwicklung erreicht. Wenn dieser Prozeß überhaupt so spät angefangen hat und die Photochemie, diese eigentlich allerwichtigste der Wissenschaften, erst ganz in der letzten Zeit sich zu entwickeln begonnen hat, so liegt das im Charakter dieser Disziplinen selbst. Die physikalische Chemie, die die Wechselwirkung der physikalischen Energieformen, wie Elektrizität, Licht, Wärme, Oberflächenspannung mit der chemischen umfaßt, konnte sich erfolgreich erst entwickeln, als die entsprechenden Gebiete der Physik auf eine bestimmte Höhe gelangt waren.

Ein Mediziner, ein Biologe und ein Agrikulturphotochemiker können nur dann erfolgreich in ihren Gebieten neue Wege gehen, wenn sie ein festes physikalisch-chemisches Fundament haben. An diesem Punkte mangelt es noch stark, weil die Unterrichtsmethoden noch zu veraltet sind und zu wenig den Forderungen der neuen Zeit Rechnung tragen; es wird zu wenig Physik und physikalische Chemie bei den Medizinern, Biologen, Botanikern, Agrikulturchemikern und auch bei reinen Chemikern gefordert. Hier muß eine gewaltige Reorganisation durchgeführt werden, und es scheint, daß auch hier die Mediziner mit gutem Beispiel vorangehen werden. Besonders trifft das die Photochemie, denn ein guter Photochemiker muß zugleich auch ein guter Physiker, Chemiker und Physikochemiker sein. Die Agrikulturphotochemie, die Lichtheilkunde und die Photobiologie haben sehr viele Berührungspunkte miteinander, und sie werden sich bei ihrer weiteren Entwicklung nicht nur gegenseitig befruchten, sondern werden voneinander auch abhängig sein. Es fragt sich nun, wenn wir die beiden angeführten Hauptrichtlinien befolgen wollen, welche Spezialgebiete der Photochemie in erster Linie gefördert werden müssen.

Zuerst muß das ganz vernachlässigte und am wenigsten entwickelte Gebiet der »organischen synthetischen Photochemie« zur Entwicklung kommen. Die ganze lebende Natur gibt uns ein Zeugnis von der gewaltigen synthetischen Arbeit des Lichtes, die uns einen so gewaltigen Reichtum verschiedener organischer Verbindungen liefert. Das gründliche Erforschen dieses so wichtigen Gebietes würde uns der Klärung des Mechanismus aller dieser Prozesse näher bringen, die in dem gewaltigen Naturlaboratorium vor sich gehen, und das würde uns wiederum instandsetzen, diese Prozesse in von uns gewünschter Richtung zu beeinflussen. Selbstverständlich, daß diesem Gebiete

sich sofort die anderen wichtigen Nebenzweige, wie Photokatalyse, Kinetik, gleichzeitige Wirkung verschiedener Wellenlängen usw. auf organische Lichtreaktionen eng anschließen.

Daß die technisch-organische Photochemie, d. h. die fabrikmäßige Herstellung irgendwelcher Photopräparate, sich einer breiten Entwicklung erfreuen wird, ist kaum anzunehmen. Sicherlich wird man einige sonst sehr schwer herstellbare und kostspielige Präparate auf diese Weise fabrizieren, sonst nichts, und zwar aus folgenden Gründen. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Reaktionen, die in einem relativ kleinen Volum konzentriert vor sich gehen, sind die Lichtreaktionen auf große Belichtungsflächen angewiesen, damit möglichst viel Licht ausgenutzt werden kann. Die Natur hat dieses Problem glänzend gelöst, indem sie den Pflanzen und Bäumen die Blätter gegeben hat. Jedes Blättchen ist als kleiner Lichtakkumulator aufzufassen, der bei größtmöglicher Fläche das kleinste Volumen besitzt, und seine Schichtdicke ist gerade so groß, daß eine volle Absorption der chemisch wirkenden Strahlen erfolgt. Außerdem findet noch die Zufuhr und Abfuhr der Stoffe statt. Mit anderen Worten: ein ideales Reaktionsgefäß. Die große Zahl der Blätter, die ihre Winkelstellung variieren können, ermöglicht es in dem relativ kleinen Volum des Baumes eine große Fläche zu entwickeln, und da die Blätter beweglich sind, so können sie ihre Winkelstellung immer auf den größtmöglichen Lichtgenuß einstellen. Zu gleicher Zeit ist das Baumvolum luftig, gestattet den Zugang der Feuchtigkeit und CO_2, gibt gleichzeitig Schatten, damit kein schnelles Austrocknen des Bodens stattfindet, bietet wiederum einen elastischen Widerstand für den Wind. Kurz und gut — so ein Baum mit seinen Blättern stellt eine, könnte man sagen, ideale photochemische Fabrik dar, die wir künstlich nicht nachmachen können. Und wenn wir einmal die Natur nicht übertrumpfen können, so hilft man ihr lieber in ihrer Arbeit, statt daß man mit ihr sinnlos konkurriert. Deshalb wird es viel zweckmäßiger sein, durch die Beeinflussung der Prozesse in den Pflanzen zu solchen Stoffen zu kommen, die wir brauchen, oder die schon produzierten in ihrer Qualität und Quantität zu verbessern und zu vergrößern.

Wir werden auch solche Pflanzen kultivieren können, die speziell bestimmte Arzneimittel produzieren. Man kann z. B. heutzutage nikotinfreien Tabak bauen. Durch Zusatz von Azetylen, N_2O in der Gasphase wird das Reifen von Birnen, Äpfeln stark befördert. Besonders stark wirkt Äthylen (1 Millionstel). Wir werden nicht nur die Ernteerträge verstärken, sondern die Früchte viel verdaulicher machen können, damit man mit kleineren Mengen Nahrung denselben physiologischen und mechanischen Effekt hervorrufen kann. Wir werden durch Belichtung der Produkte ihnen bestimmte Eigenschaften verleihen können,

wie man z. B. heutzutage der Milch durch Bestrahlung mit der Quarzlampe verstärkte antirachitische Wirkung verleiht usw.

Aber wie man auch hier erfolgreich vorgehen mag, so hat doch alles in der Natur seine natürlichen Grenzen. Erreicht man die, so entsteht die weitere Frage nach noch größerer Auswertung der Sonnenenergie. Welche Wege könnte man noch einschlagen? Es bleibt noch der Weg der Auswertung anderer Spektralgebiete. Bisher wird zur Assimilation der rot-orange und blau-violette Teil verwendet. Es stehen uns somit noch frei zur Verfügung: der rot-ultrarote, der gelb-grüne und der ultraviolette Teil bis 300 mμ. Was können wir hier erreichen? Im ultraroten wohl nichts, weil erstens diese Strahlen zu energieschwach sind und sie zweitens, wie wir gesehen haben, stark von organischen Körpern gestreut werden. Der ultraviolette Teil ist zwar energiestark, aber seine Intensität im Sonnenlicht ist nicht besonders groß; zweitens geht der größte Teil durch Erregung der Fluoreszenz verloren, so daß es fraglich erscheint, ob hier noch genügend für die chemische Arbeit ausgenutzt werden kann.

Also bleibt uns eigentlich nur noch der gelb-grüne Teil des Spektrums frei zur Verfügung. Es müssen in der Pflanze noch neue Pigmentstoffe gezüchtet werden, die auch diesen Teil des Spektrums absorbieren und zur Assimilation verwerten. Das wird keineswegs eine leichte Aufgabe sein.

Gerade die Assimilation ist ein besonders schönes Beispiel der großen Bedeutung der photochemischen Katalyse. Die Bildung organischer Körper aus Wasser und CO_2 geht auch im äußersten Ultraviolett vor sich, wie es zu erwarten war (s. S. 709). Da die beiden Bestandteile farblos sind, d. h. keine sichtbaren Strahlen absorbieren, so kann im sichtbaren Lichte auch keine Reaktion vor sich gehen. Chlorophyll absorbiert das sichtbare Licht und ermöglicht als Vermittler die Übertragung der von ihm absorbierten Lichtenergie an Wasser und CO_2, so daß die Assimilation im sichtbaren Lichte vor sich gehen kann. Mit anderen Worten: ein photochemischer Katalysator kann nicht nur einen Prozeß beschleunigen, sondern auch eine Energieanhäufung in anderen Spektralgebieten, meistens im Sichtbaren vermitteln, was ein gewöhnlicher Katalysator nicht kann. Deshalb kommt der photochemischen Katalyse bei den lichtchemischen Prozessen eine ganz besondere Bedeutung zu, die viel größer ist als bei einfachen Katalysen, wo es sich nur um Zeitersparnis handelt.

Eine praktische Verwendung der photoelektrischen Effekte zur Gewinnung des elektrischen Stromes aus Licht im großen technischen Maßstabe wird wohl kaum stattfinden; erstens aus dem Grunde, daß wir keinen rentabel arbeitenden Baum, bei dem statt Blätter photoelektrische Zellen wären, konstruieren können; und zweitens ist der

sich sofort die anderen wichtigen Nebenzweige, wie Photokatalyse, Kinetik, gleichzeitige Wirkung verschiedener Wellenlängen usw. auf organische Lichtreaktionen eng anschließen.

Daß die technisch-organische Photochemie, d. h. die fabrikmäßige Herstellung irgendwelcher Photopräparate, sich einer breiten Entwicklung erfreuen wird, ist kaum anzunehmen. Sicherlich wird man einige sonst sehr schwer herstellbare und kostspielige Präparate auf diese Weise fabrizieren, sonst nichts, und zwar aus folgenden Gründen. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Reaktionen, die in einem relativ kleinen Volum konzentriert vor sich gehen, sind die Lichtreaktionen auf große Belichtungsflächen angewiesen, damit möglichst viel Licht ausgenutzt werden kann. Die Natur hat dieses Problem glänzend gelöst, indem sie den Pflanzen und Bäumen die Blätter gegeben hat. Jedes Blättchen ist als kleiner Lichtakkumulator aufzufassen, der bei größtmöglicher Fläche das kleinste Volumen besitzt, und seine Schichtdicke ist gerade so groß, daß eine volle Absorption der chemisch wirkenden Strahlen erfolgt. Außerdem findet noch die Zufuhr und Abfuhr der Stoffe statt. Mit anderen Worten: ein ideales Reaktionsgefäß. Die große Zahl der Blätter, die ihre Winkelstellung variieren können, ermöglicht es in dem relativ kleinen Volum des Baumes eine große Fläche zu entwickeln, und da die Blätter beweglich sind, so können sie ihre Winkelstellung immer auf den größtmöglichen Lichtgenuß einstellen. Zu gleicher Zeit ist das Baumvolum luftig, gestattet den Zugang der Feuchtigkeit und CO_2, gibt gleichzeitig Schatten, damit kein schnelles Austrocknen des Bodens stattfindet, bietet wiederum einen elastischen Widerstand für den Wind. Kurz und gut — so ein Baum mit seinen Blättern stellt eine, könnte man sagen, ideale photochemische Fabrik dar, die wir künstlich nicht nachmachen können. Und wenn wir einmal die Natur nicht übertrumpfen können, so hilft man ihr lieber in ihrer Arbeit, statt daß man mit ihr sinnlos konkurriert. Deshalb wird es viel zweckmäßiger sein, durch die Beeinflussung der Prozesse in den Pflanzen zu solchen Stoffen zu kommen, die wir brauchen, oder die schon produzierten in ihrer Qualität und Quantität zu verbessern und zu vergrößern.

Wir werden auch solche Pflanzen kultivieren können, die speziell bestimmte Arzneimittel produzieren. Man kann z. B. heutzutage nikotinfreien Tabak bauen. Durch Zusatz von Azetylen, N_2O in der Gasphase wird das Reifen von Birnen, Äpfeln stark befördert. Besonders stark wirkt Äthylen (1 Millionstel). Wir werden nicht nur die Ernteerträge verstärken, sondern die Früchte viel verdaulicher machen können, damit man mit kleineren Mengen Nahrung denselben physiologischen und mechanischen Effekt hervorrufen kann. Wir werden durch Belichtung der Produkte ihnen bestimmte Eigenschaften verleihen können,

wie man z. B. heutzutage der Milch durch Bestrahlung mit der Quarzlampe verstärkte antirachitische Wirkung verleiht usw.

Aber wie man auch hier erfolgreich vorgehen mag, so hat doch alles in der Natur seine natürlichen Grenzen. Erreicht man die, so entsteht die weitere Frage nach noch größerer Auswertung der Sonnenenergie. Welche Wege könnte man noch einschlagen? Es bleibt noch der Weg der Auswertung anderer Spektralgebiete. Bisher wird zur Assimilation der rot-orange und blau-violette Teil verwendet. Es stehen uns somit noch frei zur Verfügung: der rot-ultrarote, der gelb-grüne und der ultraviolette Teil bis 300 mμ. Was können wir hier erreichen? Im ultraroten wohl nichts, weil erstens diese Strahlen zu energieschwach sind und sie zweitens, wie wir gesehen haben, stark von organischen Körpern gestreut werden. Der ultraviolette Teil ist zwar energiestark, aber seine Intensität im Sonnenlicht ist nicht besonders groß; zweitens geht der größte Teil durch Erregung der Fluoreszenz verloren, so daß es fraglich erscheint, ob hier noch genügend für die chemische Arbeit ausgenutzt werden kann.

Also bleibt uns eigentlich nur noch der gelb-grüne Teil des Spektrums frei zur Verfügung. Es müssen in der Pflanze noch neue Pigmentstoffe gezüchtet werden, die auch diesen Teil des Spektrums absorbieren und zur Assimilation verwerten. Das wird keineswegs eine leichte Aufgabe sein.

Gerade die Assimilation ist ein besonders schönes Beispiel der großen Bedeutung der photochemischen Katalyse. Die Bildung organischer Körper aus Wasser und CO_2 geht auch im äußersten Ultraviolett vor sich, wie es zu erwarten war (s. S. 709). Da die beiden Bestandteile farblos sind, d. h. keine sichtbaren Strahlen absorbieren, so kann im sichtbaren Lichte auch keine Reaktion vor sich gehen. Chlorophyll absorbiert das sichtbare Licht und ermöglicht als Vermittler die Übertragung der von ihm absorbierten Lichtenergie an Wasser und CO_2, so daß die Assimilation im sichtbaren Lichte vor sich gehen kann. Mit anderen Worten: ein photochemischer Katalysator kann nicht nur einen Prozeß beschleunigen, sondern auch eine Energieanhäufung in anderen Spektralgebieten, meistens im Sichtbaren vermitteln, was ein gewöhnlicher Katalysator nicht kann. Deshalb kommt der photochemischen Katalyse bei den lichtchemischen Prozessen eine ganz besondere Bedeutung zu, die viel größer ist als bei einfachen Katalysen, wo es sich nur um Zeitersparnis handelt.

Eine praktische Verwendung der photoelektrischen Effekte zur Gewinnung des elektrischen Stromes aus Licht im großen technischen Maßstabe wird wohl kaum stattfinden; erstens aus dem Grunde, daß wir keinen rentabel arbeitenden Baum, bei dem statt Blätter photoelektrische Zellen wären, konstruieren können; und zweitens ist der

Nutzkoeffizient dieses Prozesses überhaupt nicht groß. Über andere mögliche technische Anwendungen des Lichtes wird in dem Buche von Ellis und Wells[1]) ausführlich berichtet. Das sind alles Prozesse von sekundärer Bedeutung. Ein weiteres praktisches Gebiet der Photochemie von ganz anderer Art ist die Lichtbildkunst. Hier handelt es sich zwar nicht um Energieakkumulierung, sondern umgekehrt um Energieverbrauch, aber in so geringen Mengen, daß dieser im Verhältnis zu vielen anderen nutzlosen Energieverlusten nicht in Betracht kommt. Die Lichtbildkunst ist aber zugleich ein großer, unentbehrlicher Kulturfaktor in unserem modernen Leben geworden, so daß auch ihre Entwicklung gefördert werden muß. Als Endziel und Ideal ist natürlich eine naturgetreue Farbenwiedergabe der Gegenstände anzusehen, ein Ziel, das noch bei weitem nicht erreicht worden ist. Außerdem ist die Photographie ein sehr wichtiges Hilfsmittel bei der medizinischen und biologischen Forschung. Nun kommt noch dazu das Problem des Sehens, über das wir, wie wir gesehen haben, gar nichts wissen. In erster Linie muß der Mechanismus dieser Erscheinung gründlich erforscht werden, dann könnte man vielleicht auch zu dem Versuch übergehen, unseren Sehbereich nach beiden Seiten hin: nach Ultrarot und Ultraviolett zu erweitern. Das würde von gewaltiger Bedeutung für uns sein.

Damit sind wir am Schluß. Wie könnten wir kurz das Gesagte zusammenfassen? Ich glaube am besten, wenn wir sagen, es ist die Zeit gekommen, wo man der Lichtforschung die ganze Aufmerksamkeit schenken muß. Kein Fleckchen der Erde darf unberücksichtigt bleiben, und überall muß das Sonnenlicht, je nach seiner Zusammensetzung kombiniert mit anderen klimatischen Verhältnissen und Bodeneigenschaften, am zweckmäßigsten ausgenutzt werden. Man ist an das Licht so gewöhnt, daß man sich seiner täglichen enormen Leistung gar nicht bewußt wird.

Wenn aber jemand die Kraft hätte, uns das Sonnenlicht auf ein Jahr abzublenden und wenn, nachdem die Erde wieder beleuchtet würde, man plötzlich sähe, daß mindestens $^3/_4$ von allen Lebewesen auf der Erde zugrunde gegangen sind, dann würden die Hinterbliebenen sicherlich eifrige Photochemiker werden; sie würden die Sonne zur Obergottheit erküren, wie einst im alten Ägypten, und sie inbrünstig anbeten. Und mit vollem Recht, denn die Sonne ist unser wahrer Erdengott. Ohne Licht gibt es kein Leben auf Erden. Das müßte man klar den breiten Massen durch die Schulen zu Gemüt führen. Die Sonne gibt uns die Nahrung und die mechanische Kraft.

[1]) Ellis und Wells, The chem. Action of Ultraviolett Rays, New-York (1925).

Das Sonnenlicht ermöglicht uns durch das Auge die Wahrnehmung der uns umgebenden Natur. Die Sonne ist auch unser oberster Arzt. Und die Wissenschaft, insbesondere die Photochemie, ist dazu berufen, ihre segensreichen Wirkungen zu verstärken und zu verbessern.

5. Akustisch-chemische Prozesse.

In den letzten Jahren ist plötzlich ein neues eigenartiges Gebiet der chemischen Wirkung der akustischen Strahlen aufgetaucht, das sehr vielversprechend ist. Die Reaktionen sind derart merkwürdig und stark, daß eine bedeutsame Verwendung in der Praxis, in erster Linie in Medizin, Biologie, Pflanzenphysiologie nicht ausgeschlossen erscheint. Die erste praktische Verwendung hat das Gebiet in der Photographie zur Verbesserung der Emulsionseigenschaften gefunden. Da es sich hier auch um eine Wechselwirkung zwischen Materie und Wellenstrahlen (wenn auch anderer Art) handelt, so glaube ich, daß es der Leser dem Verfasser nicht verübeln wird, wenn er einige Zeilen dieser merkwürdigen Erscheinung widmet.

Die Versuche von Wood, Richards und Loomis haben unzweideutig festgestellt, daß Ultraschallwellen imstande sind, chemische Prozesse zu beeinflussen. Beuthe hat diese Erscheinung näher verfolgt und folgende interessante Ergebnisse erhalten. Die Schallwellen werden von den Lösungen absorbiert, dabei bewirken sie starke innere Erschütterungen der Lösung, wobei sich viel Wärme entwickelt. Als Primärprozeß hat sich die Bildung von H_2O_2 aus H_2O und dem gelösten O_2 nach dem Schema: $2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2 - 46000$ cal. herausgestellt. Das gebildete H_2O_2 bewirkt dann sekundär das Ausbleichen von $KMnO_4$ und der Farbstoffe, Ausscheidung von J_2 aus KJ usw. Wird dafür gesorgt, daß kein O_2 vorhanden ist, so bleibt auch die Reaktion aus. Der Nutzkoeffizient der Reaktion ist sehr klein. Von 0,45 kcal absorbierter Schallenergie wird nur $0{,}46 \cdot 10^{-4}$ kcal in 10 Minuten chemisch ausgenutzt, wobei sich 0,07 mg H_2O_2 bilden. Interessant ist die Versuchsanordnung. Zur Herstellung der Schallwellen von der Frequenz $10^5\,sec^{-1}$ wird der piezoelektrische Effekt benutzt. Bekanntlich erfährt Quarz durch Spannunganlegen eine Kontraktion. Legt man eine Wechselspannung an, so ändert sich auch die Kontraktion periodisch. Ist die Frequenz groß genug, und stimmt sie mit der Eigenschwingung des Quarzstückes überein, so erfolgt eine regelmäßige Vibration der Quarzplatte Q (s. Fig. 93, wo E_1 und E_2 die beiden Elektroden bedeuten, R ist das Reaktionsgefäß, ebenfalls aus Quarz). Alles befindet sich in Öl. Man beobachtet dabei in den Wellen- oder Knotenpunkten eigenartige optische Erscheinungen, Gasentwicklungen, starke Nebelwolken an der Oberfläche.

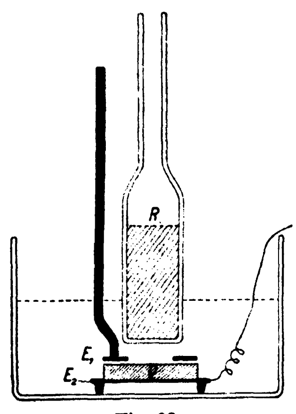


Fig. 93.
Ultraschallschwingungen.

Der Reaktionsraum enthält etwa 25 cm^3. Bei dieser Versuchsordnung absorbierte er etwa 3 Watt oder 0,7 cal/sec Schallenergie. Diese Leistung können etwa 300000 Menschen bei normalem Sprechen in derselben Zeit hervorbringen. Es wird von Interesse sein zu prüfen, ob auch diese ebenfalls »stationären« Prozesse dem Absorptionsgesetze folgen, und ob sie sich »selektiv« verhalten. Jedenfalls kann man schon jetzt voraussehen, daß die Erforschung dieser neuen Erscheinungen nicht nur für die Erklärung der Detonationen, sondern auch für die Biologie und Medizin von großer Bedeutung sein wird. Das mit Gas gesättigte Wasser zeigt Lumineszenzerscheinungen (Frenzel und Schultes). Nach Mecke ist die Reibungselektrizität die Ursache davon. Sie könnte O_2 in $O + O$ spalten und so die Entstehung von H_2O_2 verursachen.

A. Szalay hat weitere Versuche mit Frequenzen von 722000 Hertz angestellt und dabei gefunden, daß viele hochpolymerisierte Verbindungen, wie Stärke, Dextrin, Gummiarabikum, Gelatine eine starke Depolymerisierung erleiden. Paraformaldehyd und Hexamethylentetramin erlitten kleine Veränderungen und Paraldehyd, Methylal, Diphenyläther, Salizylsäurephenylester und Benzophenondiphenylazetal überhaupt keine Veränderungen. Die Veränderungen wurden nach der Änderung der Viskosität verfolgt. Ob es nicht besser wäre, dazu die longitudinale Streuung zu verwenden? (s. dar. S. 38). Es sei dabei noch hinzugefügt, daß Hg in Öl, Öl in Wasser und Kohle in Öl unter der Wirkung der Schallwellen Suspensionen bilden, wie schon Wood und Loomis (s. o.) konstatiert haben.

Die erste Beobachtung der Ausscheidung von J aus KJ durch Ultraschallwellen haben Schmitt, Johnson und Olson gemacht. E. Florsdorf und L. Chambers konnten in wenigen Sekunden mittels eines intensiven Schrilltones Proteinlösungen zur Koagulation, Äthylazetat zur Oxydation, Stärke zur Glykosebildung, vegetabile Öle zur Zersetzung bringen und das Ei pflaumenweich kochen. Ähnliche Beobachtungen haben auch Williams und Gaines gemacht. Nach Marinesco und Trillat sollen die Schallwellen von 42800 bis 143500 Hertz auch auf die photographische Platte wirken.

Nach Claus wird durch piezoelektrische Schwingungen von 100 bis 500 Hertz die photographische Emulsion viel feinkörniger, homogener, stabiler, konzentrierter und empfindlicher gemacht, was von

großer praktischer Bedeutung ist und schon Anwendung gefunden hat. In der Fig. 94 ist die nach gewöhnlicher und in Fig. 95 die nach akustischer Methode hergestellte Emulsion angeführt.

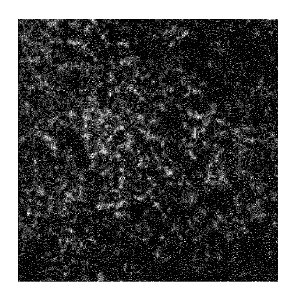


Fig. 94. Einfach dispergierte Emulsion.

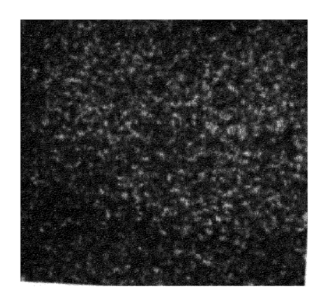


Fig. 95. Durch Schallwellen dispergiert.

Es wurden noch zahlreiche andere Reaktionen chemischer und biologischer Art beobachtet, die in einem schönen Sammelreferat von Rodewald zusammengestellt sind. Allgemeine theoretische und experimentelle Betrachtungen über die Eigenschaften der Schallwellen findet man in dem Handb. f. Experimentalphysik von Wien-Harms, Bd. XVI, Teil 1.

Literatur zu diesem Kapitel.

W. Bez-Bartili, Umschau, **38**, 405 (1934).
H. Beuthe, Zeit. phys. Chem. **163**, 261 (1933).
B. Claus, Zeit. Techn. Phys. **15**, 74 (1934); **16**, 109, 202 (1935).
Florsdorf und Chambers, Ber. Amer. Ges. Fortsch. wiss., Chicago (1933).
H. Frenzel und H. Schultes, Zeit. phys. Chem. **27**, 421 (1934).
N. Marinesco und Trillat, C. R. **196**, 858 (1933).
ders. und Reggiani, C. R. **200**, 548 (1935).
W. Richards, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 1724 (1929); ders. mit Loomis, ebd. **49**, 3086 (1927).
W. Rodewald, Zeit. Techn. Phys. **15**, 192 (1934).
F. Schmitt, C. Johnson und A. Olson, Jour. Amer. Chem. Soc. **51**, 204, 370 (1928).
A. Szalay, Zeit. phys. Chem. **164**, 234 (1933); Phys. Zeit. **35**, 293 (1934).
R. W. Wood u. A. Loomis, Phil. Mag. **4**, 417 (1927).

V.

Kurze Zusammenfassung der geschichtlichen Entwicklung der Photochemie.

Man kann die geschichtliche Entwicklung der Photochemie in drei Perioden einteilen: 1. Die Photochemie der Altzeit, die fast bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts reicht, ähnlich anderen Disziplinen

auf normalem Wege sich fortpflanzt und hauptsächlich durch eine Ansammlung von Versuchsmaterial sich kennzeichnet; im letzten Stadium dieser Zeitperiode strebt die Entwicklung immer mehr der reinen wissenschaftlichen Auslegung zu. Die Erfindung der Photographie durch Daguerre im Jahre 1837 lenkte sofort die Aufmerksamkeit aller forschenden Geister auf dieses Gebiet der angewandten Photochemie, das nur auf einer Lichtreaktion, nämlich der Silbersalzzersetzung beruht, und dies wirkte auf die weitere rein wissenschaftliche Entwicklung der Photochemie in hohem Grade hemmend ein.

Diese zweite Periode, die etwa 60 Jahre umfaßt, kann als technisch-photographische bezeichnet werden; sie währte bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts. Der Anfang des 20. Jahrhunderts wird durch ein starkes Anwachsen des Interesses für die reine Photochemie gekennzeichnet, und die Entwicklung dieser neuen Periode nimmt einen fast stürmischen Verlauf an. In den letzten 30 Jahren hat die Photochemie in manchen Zweigen große Fortschritte gemacht und eine feste Grundlage erhalten, auf der ihre weitere erfolgreiche Entwicklung gesichert erscheint.

Gehen wir jetzt zu der kurzen Beschreibung dieser drei Hauptperioden der historischen Entwicklung der Photochemie über.

Als Anhang zu jedem Kapitel sind die historischen Notizen über die wichtigsten Entdeckungen und Erfindungen beigefügt, die uns einen tieferen Einblick in die Entwicklung der Photochemie gewähren.

1. Die erste Periode.

Die Altzeit der Photochemie: Babylonien, Assyrien, Indien, Ägypten, Reich der Azteken usw.

Jedes Volk kommt gerade schon in der allerersten Zeit seiner Entwicklung fast instinktiv zu der Erkenntnis der großen Bedeutung der Sonne, dieser segenspendenden Gottheit, die Leben auf der Erde schafft, unterhält und fortpflanzt.

Nur die Äußerungsform, in der sich seine Gefühle widerspiegeln, hängt von der Höhe seiner kulturellen Entwicklung ab. Anfangs trägt sie einen mystisch-religiösen, dann einen philosophischen und endlich einen exakt-wissenschaftlichen Charakter. Die alten Literaturquellen, die dieses Thema berühren, sind leider ziemlich lückenhaft, und wir besitzen keine absolut einwandfreie Kenntnis über den Stand dieser Frage bei den meisten Völkern des grauen Altertums, obgleich manche Überlieferungen, die einer geschichtlichen Wahrheit nicht entbehren, deutlich bezeugen, daß viele von ihnen in der Sonne ein höheres, göttliches Wesen verehrten und somit den Gedanken der Abhängigkeit ihres Daseins von der Wirkung der Sonne genügend zum Ausdruck brachten.

Herodot berichtet, daß die Babylonier zur Zeit der ersten Dynastie unter dem Herrscher Naram-Sin den berühmten Sonnentempel zu Sippar, um das Jahr 2850 v. Chr., gründeten. In dem auf sieben Tafeln geschriebenen babylonischen Weltschöpfungsepos können wir lesen, wie der Gott des Lichtes, Marduk, später der Stadtgott von Babel, das Chaos besiegt und das Weltall samt den Menschen schafft. König Hammurabi, der große babylonische Gesetzgeber und der vermutliche Zeitgenosse von Abraham (etwa 2200 v. Chr.), dessen Gesetze von großem Einfluß auf das alte Testament waren, sagt, daß er diese von dem Sonnengotte erhalten habe. Die alten Perser verehrten als ihren höchsten Gott den Gott des Lichtes und des Lebens Ahuramazda, die Sonne aber betrachteten sie als besondere Gottheit Mithra, und diese altiranische Lichtreligion des Zoroaster behielt ihre Kraft über 1000 Jahre, behauptete sich bei den drei großen Dynastien der Achämeniden, der Seleniden und Sameniden bis zum Eintritt des Islams, der dieser Religionsanschauung ein Ende machte.

Zoroaster, der gemäß griechischen Quellenangaben im 6. Jahrhundert v. Chr. gelebt haben soll, zur Zeit des Hystaspes, Vaters des Dareios I., galt bei seinen Zeitgenossen als Prophet und Verkünder einer neuen religiösen Wahrheit, die in den Naturgewalten — hauptsächlich der Sonne — einen der Hauptfaktoren jeder vitalen Betätigung vermutete. Die Veda, die älteste Sammlung der Sanskritliteratur, weist in dem Teile »Sanhita der Rigveda« (Sammlung von Liedern der Rigveda, etwa 500 v. Chr.) darauf hin, daß die alten Inder schon in ihrem ursprünglichen Stammorte am Indus die Sonne als die Ursprungskraft jedes Daseins verehrten. Dies kommt auch tief und erhaben in den folgenden Strophen des Rigvedaliedes »Der Anfang aller Dinge« zum Vorschein:

Im Dunkel war und Finsternis versunken
Der Anbeginn. Es wallte durcheinander
Das All im weiten Raum der toten Öde.
Da schuf die Macht des Lichtes den ersten Trieb,
Zugleich erwacht des Geistes erster Same.
Den Sinn des Daseins dann begreifend fanden
Die Weisen einen Steg zum Sein vom Nichtsein.

Daß die Griechen dem Lichte der Sonne eine göttliche Verehrung zollten, ersieht man an ihren Sagen von Helios, der den Menschen das Licht des Tages bringt. Auch den Römern, trotz ihrer ziemlich materialistischen Religionsanschauungen, war der Sonnenkultus nicht fremd.

So sehen wir überall dort, wo die monotheistische Weltanschauung nicht Platz gegriffen hat, den Kultus der Sonne als dankbare Erkenntnis der durch Licht gespendeten Wohltaten hervortreten, um zu Wahrnehmungen und Anregungen, zuerst rein geistiger Art, die damalige

Menschheit anzuspornen. Manch schöpferischer Gedanke ist diesem Kultus, wie wir sehen, entsprungen, der oft dazu angetan war, ein verwandtschaftliches Band in den Lebensanschauungen der alten Welt zu bilden. Weder der Judaismus noch das von ihm so stark beeinflußte Christentum wiesen in den Zeiten ihrer Bildungsperiode und ihres Aufblühens, kraft der ihnen innewohnenden Intoleranzfaktoren, diese Fülle von Lebensfreudigkeit und Lebenslust auf, die den Alten so eigen war und ihnen geholfen hat, das Joch des nur durch Außenfunktionen bedingten Daseins frohen Mutes zu tragen.

Auch in den alten Indianerreichen der Inkas und Azteken, die sich in Zentral- und Südamerika ungefähr um die Mitte unserer Zeitrechnung zu mächtigen politischen Gebilden entwickelten, verehrte man die Sonne als höhere Gottheit. Ihr Sonnenkultus hatte mit dem der alten Ägypter viel Ähnlichkeit.

Der Ahnendienst (Schintoismus) der Japaner, der mit dem Naturdienst eng verbunden ist, anerkennt trotz seiner rein personifizierenden Religionsunterlage eine göttliche Verehrung der Sonne; in jedem noch so kleinen Tempel Japans fehlt nie der kleine runde Metallspiegel (das Gohei), das Sinnbild der Sonne und des Glanzes. Das Symbol der Macht der Sonne ist auch auf der japanischen Nationalstandarte versinnbildlicht.

Auch die Indianerstämme des neuzeitlichen Amerika, die Sioux, Apachen, Irokesen u. a. pflegten die Sonne neben dem großen Geist als Hauptgottheit zu betrachten. Nicht fremd ist auch diese Anbetungsanschauung den Kaffernstämmen Zentralafrikas und den Völkern des Holländischen Nord-Guinea, besonders bei dem »Sentanier«-Stamm. Auf der Insel Tahiti in Australien hat sich eine ziemlich hohe und interessante Kultur entwickelt. Die Insulaner beteten als den höchsten Gott den Lichtgott »Taaroa« an, den sie auch als ursprünglichen Gott ansahen.

Nicht unerwähnt dürfen hier auch die altgermanischen Sagen bleiben, die Freyr, den Sonnengott, der »das Wachstum der Pflanzen beförderte und unter dessen wohltuenden Strahlen sich Menschen und Tiere wohlfühlten«, als wichtige Gottheit betrachteten.

Über den Sonnenkultus der alten Ägypter ist uns etwas mehr geschichtlich Festgelegtes bekannt. Klar erkannte jenes große Volk des Altertums die große Bedeutung dieser Lichtquelle, die uns Tag für Tag vom Firmamente scheint, für das irdische Dasein und betrieb darum mit Eifer den Sonnenkultus.

Nach dem Aufhören der Dynastie der Ramessiden hat sich ein Ammonpriester Hrihor zum Pharao proklamiert und den reinsten solaren Monotheismus, frei von allem Mystischen und von Vielgötterei, eingeführt. Der monotheistische Sonnenkultus erreichte während der

Regierungszeit des Pharao Amenhotep IV., auch Echnaton (Sohn der Sonne) genannt, (1375—1358 v. Chr.) seinen Höhepunkt in der neuen Hauptstadt Tel-el-Amarna, wurde aber von seinem Nachfolger Tut-ankh-amen auf Drängen der Priester wieder abgeschafft. Es war eine reine Theokratie, deren Sitz sich im alten Theben befand. Es herrschte da der Brauch, daß die Priester des Sonnengottes Ammon-Ra an jedem Morgen, umgeben von einer Schar Gläubiger, die aufgehende große Leuchte weihevoll begrüßten. In ihren Gebeten und Gesängen priesen sie die segenspendende Gottheit, die auf Erden Leben aufgehen ließ, Gedeihen und Früchte schuf. Erhobenen Blickes dankten sie für die gute Ernte, und inbrünstig flehten sie um Fruchtbarkeit des Bodens. Also schon in jener dunklen Urzeit wußte man deutlich, daß jenes flammende Himmelsgestirn Hauptursache und Beweggrund alles Lebens ist. Als Beispiel dieser tiefen und klaren Erkenntnis der Bedeutung des Lichtes für unser Dasein kann folgender Priesterhymnus aus späteren Zeiten für den Sonnengott Ammon-Ra dienen.

Ammon-Ra.
(Hymnus.)

»Heil dir! Du Einziger, der sich millionenfach vervielfältigt
Und dessen Umfang von endenloser Ausdehnung ist.
Vollendetes Meisterwerk, das sich selber schuf,
Erhabener flammender Uraeus,
Zaubervoller von geheimnisvoller Gestalt,
Geheimnisvoller Geist, der seine Schöpfungskraft für sich walten ließ!
König Ammon-Ra, sein eigener Urheber,
Leuchtender Horus des Ostens,
Aufgehender Strahl, Erheller und Lichtspender,
Leuchtender in seinem Glanze als alle Götter.
Der du dich verbirgst als Ammon, der ältere,
Und der du kreisest in deiner Gestalt als Sonnenkreis
Gott Tanon, der ansehnlicher ist als alle Götter.
Der Alte, der sich verjüngt, und an dem die Unendlichkeit vorübergeht.
Ammon, das Bleibende in allem,
Der Gott, nach dessen Ermessen die Erde ihren Anfang nahm.«

(Brugsch, Rel. u. Myth. d. alt. Ägypt. 1891.)

Zu jener Zeit begann die Geometrie als eine rein experimentelle Wissenschaft sich zu entwickeln, wie es das Handbuch des Ahmes aus der Hyksosdynastie (etwa 2000 Jahre v. Chr.) zeigt, wo eine Sammlung solcher experimentellen mathematischen Tatsachen beschrieben ist. Durch die Griechen wurde die Logik und Abstraktion in diese Mathematik eingeführt, und die Euklidische Geometrie stellt schon ein Kompromiß zwischen Logik und Anschauungstatsachen dar. Durch Hinzufügen der Zahlen und undefinierter Begriffe schreitet die Versinnlichung der Mathematik rasch vorwärts, sie wird von jeder Er-

fahrung befreit und ihr Formelschatz wächst ins Enorme. Heutzutage ist die Abstraktion schon so weit vorgeschritten, daß man in große Schwierigkeiten geraten wird, wenn man versucht, alle diese Abstraktionen und Formeln auf die reale Außenwelt anzuwenden [1]).

Durch die Einseitigkeit des heutigen Unterrichts wird nicht genügend hervorgehoben, daß die Mathematik nur eins der vielen Hilfsmittel (und nichts mehr) ist, die zur Erforschung der Naturerscheinungen verwendet werden.

Auch sehr viele praktische Kenntnisse besaßen die alten Ägypter; sie kannten die ausbleichende Wirkung des Lichtes auf Leinen und verschiedene Malerfarben und die heilende Wirkung der Sonne auf den menschlichen Organismus. »Heluan« bei Kairo war schon damals als ein Licht- und Luft-Kurort bekannt.

Es ist tief bedauerlich, daß dieses alte und hochbegabte Kulturvolk durch andere, kulturell niedriger stehende Völker zugrunde gerichtet wurde, und daß dadurch diese sehr bemerkenswerte Kultur für die Nachwelt verloren ging; viel Schönes, Gutes und Erhabenes, viele Kenntnisse sind gänzlich verschwunden und auf die Entwicklung anderer Völker ohne Einfluß geblieben.

Neue Kulturen blühten in Griechenland und im alten Rom auf; sie waren eigenartig, anders als in Ägypten. Die philosophisch denkenden Männer gaben sich Mühe, die Erscheinungen der Natur durch scharfe Logik zu ergründen, und ihre Lehren sind von erheblichem Einfluß auf die geistige Entwicklung anderer Völker gewesen. Auch die Probleme des Lichtes wurden von ihnen behandelt. So nahm z. B. Plato (auch Epikur und Hipparch) an, daß ein Zusammenwirken der von dem Auge ausgehenden Strömung mit der von der Lichtquelle ausgehenden die Gesichtserscheinung bilde; er ist somit als Schöpfer der Emissionstheorie des Lichtes anzusehen. Pythagoras und Empedokles nahmen an, daß die Gesichtsempfindung durch kleine, von den sichtbaren Körpern ausgesandte Teilchen erregt werde.

Aristoteles wiederum lehrte, daß das Licht eine besondere Qualität oder Wirkung (Energeia) eines durchsichtigen Mediums sei, das zwischen dem Gegenstand und dem Auge infolge der Bewegung das sinnliche Erfassen vermittle. In den drei Werken: über Sinne, über Licht und über Farben hat er seine Ideen ausführlich entwickelt. Am tiefsten und auch uns am nächsten sind die Anschauungen von Aristoteles, die von seinem Schüler und Nachfolger Theophrastus weiter entwickelt wurden.

[1]) Vergl. die Anschauungen von Faraday darüber (Festrede von Ehrenhaft, Sonderdruck aus Z. Ph. u. Ch. **32**, Heft 5 (1932) und von Einstein (Geometrie u. Erfahrung, Berlin 1921).

Somit haben wir drei Repräsentanten verschiedener Theorien, der Emissions-, der korpuskularen, der undulatorischen Äthertheorie; die letzten treten auch in späteren Zeiten in der einen oder anderen Form auf.

Auch die heilende Wirkung des Lichtes war schon zu Herodots Zeiten bekannt und wurde auch praktisch verwendet.

Die Wirkung des Lichtes auf die Bildung der grünen Farbe der Pflanzen war schon Aristoteles bekannt (350 v. Chr.). Vitruvius, der berühmte Baukünstler zu Cäsars Zeiten, und Plinius behandelten in ihren Werken die Frage der Veränderung der Farben im Lichte und stellten Tabellen der zu jener Zeit bekannten lichtunechten Farben auf. Nach Plinius sollen die Ärzte im Altertum nicht nur gewöhnliches Sonnenlicht, sondern auch durch Glas und Bergkristall konzentriertes für Heilzwecke verwendet haben. Im letzten Falle war die Wirkung besonders stark. Wie wir sehen, wurde schon zu diesen Zeiten unbewußt die Wirkung der ultravioletten Strahlen zu Heilzwecken benutzt.

Im allgemeinen waren die Kenntnisse von den lichtempfindlichen Reaktionen noch sehr dürftig, sie beziehen sich hauptsächlich auf die in der Natur vorkommenden Umsetzungen, besonders auf die Veränderung verschiedener Mineralien, Tinkturen, Pflanzensäfte usw.

Eine praktische Verwertung hat der Purpurschneckenfarbstoff erhalten. Schon die alten Phönizier verwandten zum Färben der Faser den Saft der Purpurschnecken, ohne jedoch von dem notwendigen Vorhandensein des Lichtes für diese Zwecke etwas zu wissen. Die erste Erwähnung darüber findet man erst bei Aristoteles, dann Julius Pollux (2. Jhdt. n. Chr.), Philostratos (3. Jhdt. n. Chr.) und gegen Ende des 10. Jahrhunderts in einer Schrift »Jonia« von Eudoxia Makrembolitissa, der Gemahlin des byzantinischen Kaisers Konstantin X., die nach Dedekind von dem Griechen Palaeokappa verfaßt sein soll. In dieser Schrift wurde ausführlich die Wirkung des Lichtes auf den Purpurschneckensaft beschrieben. Das Zeitalter der Alchimie blieb natürlich nicht ohne Einfluß auf die Entwicklung der Photochemie; denn die Alchimisten mußten die Wirkung verschiedener Agenzien bei allerlei Verwandlungen studieren, und zu diesen Agenzien gehörte auch das Licht. Dadurch vermehrte sich mit der Zeit die Kenntnis der lichtempfindlichen Reaktionen, und ganz allmählich, unter schwierigen Umständen, schritt die wissenschaftliche Erforschung dieses Gebietes vorwärts.

Wir wollen hier nur an den Hauptetappen dieses langen, mühsamen Entwicklungsganges verweilen, und zwar denjenigen Entdeckungen oder Erfindungen unsere Aufmerksamkeit schenken, die entweder auf theoretische oder praktische oder aber historische Bedeutung Anspruch haben. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Historische Notizen.

Etwa 50 J. v. Ch. veröffentlichte Vitruvius, Caesars berühmter Baukünstler, ein Werk, in dem er auch die Frage über die Veränderlichkeit der Malerfarben im Lichte behandelte.

Etwa 30 J. n. Ch. veröffentlichte Plinius eine ähnliche Schrift, in der viele zu der Zeit bekannte lichtunechte Farbstoffe angegeben werden.

10. Jhrh. veröffentlichte Eudoxia Makrembolitissa, die Gemahlin des byzantinischen Kaisers Konstantin X., eine Schrift, in der sie erwähnt, daß, um den Purpurschneckensaft in den Farbstoff zu verwandeln, die Lichteinwirkung notwendig sei.

1342 beschrieb Petrus de Alexandria die Camera obscura.

1575 entdeckte ein Venezianischer Arzt Niccolò Monardes die Fluoreszenz bei der Tinktur des nephrit. Holzes, die bei Tageslicht »comincia a divenire di un colore azuro molto chiaro«.

1602 stellte der Schuster aus Bologna Casciarolo aus Schwerspat den ersten phosphoreszierenden Körper her.

1674 entdeckte Brand in Homburg die erste chem. Lumineszenz am Phosphor.

1694 entdeckte ein deutscher Advokat W. Gomberg die Schwärzung der mit $AgNO_3$ getränkten Ochsenknochen im Lichte.

1704 stellte der Maler Le Blond die Idee des Dreifarbendruckes auf.

1725 entdeckte der russ. Graf Bestuscheff die Zersetzung der alkoholischen Eisenchloridlösung im Lichte. Seine »Nerventinktur«, eine Lösung von gelbem Ferrichlorid ($FeCl_3$) in einem Alkohol-Äther-Gemisch, galt als geheimnisvolles Heilmittel.

1727 entdeckte ein deutscher Arzt in Halle, Johann Heinrich Schulze aus Colbitz (Magdeburg), die Lichtempfindlichkeit des Silberkarbonats und stellte damit die »ersten« Schattenphotographien her.

1737 entdeckte Hellot die sympathetische Tinte in der Form der $AgNO_3$- und $AuCl_3$-Lösung und stellte damit auf Papier Lichtbilder her.

1757 entdeckte der Turiner Prof. der Physik Giacomo Battista Beccaria zuerst die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers und stellte, unabhängig von Schulze, auch Schattenphotographien her.

1772 veröffentlichte der englische Chemiker Priestley eine bemerkenswerte Schrift über verschiedene photochemische Vorgänge und die Assimilation der Pflanzen.

1776 entdeckte Bergmann in Upsala die Lichtempfindlichkeit des Oxalsäure-Quecksilberchloridgemisches, wobei sich Kalomel ausscheidet; er sprach den Satz aus, daß alle Silbersalze lichtempfindlich sind.

1777 veröffentlichte der schwedische Chemiker Scheele in Upsala ähnliche Schriften; darin beschreibt er die Zersetzung von HNO_3 im Lichte und die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und weist nach, daß das Maximum der Einwirkung des Lichtes bei Silbersalzen im Violett liegt.

1779 erfaßte der Holländer Ingenhousz als erster den Mechanismus der Assimilation (CO_2-Absorption, O_2-Entwicklung, Bildung von CO_2 bei Atmung) richtig; er ist als Schöpfer der Pflanzenphysiologie zu betrachten.

1782 veröffentlichte der Genfer Gelehrte Johann Senebier sein berühmtes Buch über die photochemische Wirkung des Sonnenlichtes, in dem er viele wichtige Beobachtungen und Anschauungen über die Einwirkung des Lichtes auf Pflanzen, Harze, Öle, Holzarten, Farben usw. angibt. Dabei beschreibt Senebier die merkwürdige Tatsache, daß das gefärbte Licht auf Chlorsilber derart einwirkt, daß das Chlorsilber sich nicht nur schwärzt, sondern auch einen Anflug der einwirkenden Farbe erhält.

1782 veröffentlichte auch **Hagemann** Angaben über die Lichtempfindlichkeit der Harze, besonders des blauen Gujac-Gummi-Harzes.

1785 entdeckte **Berthollet** die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

1787 zeigte **Robinson**, daß das Licht, welches lichtempfindliche und absorbierende Medien passiert, auf Silbersalze schwächer einwirkt.

1790 konstruierte **Saussure** das erste photochemische Photometer, wobei als Maß der Lichtintensität die Stärke der Gasentwicklung bei der Chlorwasserzersetzung dienen sollte.

1791 entdeckte Graf **Berthollet** die bleichende Wirkung des Chlors im Sonnenlichte, und sprach die Meinung aus, daß das Ausbleichen der Farbstoffe im Lichte ein Oxydationsvorgang ist.

1798 entdeckte **Vauquelin** die Lichtempfindlichkeit des chromsauren Silbers.

1800 entdeckte **Böckmann** die Lichtempfindlichkeit des gelben Phosphors.

1801 beobachtete **Cruikschank** die beschleunigende Wirkung des diffusen Lichtes auf $H_2 + Cl_2$.

1801 beobachtete **Ritter** die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf Silberchlorid.

1802 machten **Wedgwood** und **Davy** die ersten photographischen Aufnahmen auf Silberpapier.

1809 entdeckten **Gay-Lussac** und **Thénard** die explosive Wirkung des starken Sonnenlichtes auf das Chlorknallgasgemisch.

1810 entdeckte **Seebeck** die merkwürdige Eigenschaft des vorbelichteten Chlorsilbers, auf Papierunterlage das Sonnenspektrum in Farben wiederzugeben. (Die erste Farbenphotographie.)

1812 entdeckte **Davy** die Bildung des Stickgases Phosgen $COCl_2$ im Lichte durch direkte Vereinigung von CO und Cl_2.

1814 begannen **N. J. Nièpce** und **Daguerre** ihre Arbeiten über Photographie.

1815 entdeckte **Planché** die Lichtempfindlichkeit der $HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4$ und **Brandenburg** die einer Mischung der Mangansalze.

1817 wurde von **Frh. v. Grotthuss** aus Kurland das **fundamentale photochemische Gesetz**, daß nur das absorbierte Licht chemisch einwirkt, für alkoholische Eisensalzlösungen ausgesprochen.

1819 entdeckte **Herschel** die auflösende Wirkung von $Na_2S_2O_3$ auf AgCl.

1821 machte **Faraday** auf die Veränderlichkeit der Gläser im Lichte aufmerksam und zeigte, daß aus ölbildendem Gase und Chlor das Kohlenstoffperchlorid sich bildet.

1832 untersuchte **Suckow** die Wirkung von Bichromat auf organische Verbindungen im Lichte.

1835 stellte **Weisshaupt** die ersten Farbenlithographien her.

1837 entdeckte **Chevreul** die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit auf das Ausbleichen der Pflanzenfarbstoffe.

1838 entdeckte **Dumas** die Bildung von Trichloressigsäure im Lichte durch Photochlorierung von Essigsäure und somit auch die erste organische Photosynthese.

2. Die zweite technisch-photographische Periode.

Aus der obigen Schilderung der Entwicklung der Photochemie geht hervor, daß sie in rein wissenschaftlichen Bahnen sich bewegte. Das Tatsachenmaterial vermehrte sich von Jahr zu Jahr, und es wurde auch das erste Grundgesetz entdeckt. Und so hätte ihre Entwicklung weiter den normalen Fortgang gehabt, und sie wäre gleichzeitig mit

anderen Disziplinen zum Aufblühen gekommen, falls keine Hindernisse in den Weg gekommen wären. Die Entdeckung der Photographie der Silbersalze durch Daguerre (1837) brachte sie auf andere Wege, und zwar aus folgenden Gründen. Die Möglichkeit, Lichtbilder mit feinen Details herzustellen, übte großen Reiz auf die Phantasie der damaligen Geister aus. Alles warf sich auf dieses Gebiet der angewandten Photochemie, die nur auf der einen Reaktion der Silbersalzzersetzung beruhte. Der Mechanismus dieser Reaktion hat sich aber als sehr kompliziert erwiesen. Noch heutzutage, mit allen vorhandenen Hilfsmitteln der vorgeschrittenen physikalischen Chemie, können wir diesen Mechanismus nicht enträtseln, und zu damaligen Zeiten, wo sich die Entwicklung der Chemie selbst erst im Anfangsstadium befand, war dies noch viel schwieriger, und so blieb allein der Weg der blinden Empirie, des Aufsuchens praktischer Handgriffe, guter Rezepte und rein technischer Vervollkommnung übrig. Die weiteren glänzenden technischen Erfolge und die weite Verbreitung im täglichen Leben zwangen diese einseitige Forschung, immer weiter in das Gebiet vorzudringen, und es kam sogar so weit, daß die Photographie, obgleich nur auf einer Reaktion beruhend, mit dem großen Gebiete der Photochemie identifiziert wurde und somit die eigentliche Photochemie sozusagen verdrängte, obgleich das Verhältnis der Photographie zur Photochemie fast dasselbe ist wie das einer Seifenfabrikation zur allgemeinen Chemie. Die Spezialisten in der Photographie und in den verschiedenen photomechanischen Verfahren waren keine Photochemiker, sie besaßen meistens keine wissenschaftlichen Kenntnisse und auch keine Vorstellung über die Bedeutung der eigentlichen Photochemie als Wissenschaft. Es hatte sich zwar eine sogenannte wissenschaftliche Photographie herausgebildet, die aber so stark im Banne der Technik stand, daß sie auf die rein wissenschaftliche Entwicklung der Photochemie praktisch keinen Einfluß hatte. Die technische Vervollkommnung der Photographie und des Lichtdruckverfahrens ist in der letzten Zeit sehr weit vorgeschritten; besonders hervorragend tätig in dieser Richtung war der Wiener Gelehrte J. M. Eder.

Natürlich ging ihre Entwicklung parallel mit der technischen Vervollkommnung der Objektive und der photographischen Kamera überhaupt. Die Camera obscura in Form einer Lochkamera war schon Aristoteles bekannt, der sie für Sonnenuntersuchungen verwendete. Besonders gut beschrieben ist sie bei Ibn al Haitam († 1039) und bei Petrus von Alexandrien (1342). Die erste klare Deutung ihrer Eigenschaften findet man bei dem großen Naturforscher und Künstler Leonardo da Vinci (1452—1519). Die erste Anwendung einer Glaslinse als Objektiv rührt von einem venetianischen Edelmann Daniel Barbaro (1568) her.

Die rein wissenschaftliche Entwicklung der Photochemie war aber fast ganz zum Stillstand gekommen. Vergessen wurden die schönen Arbeiten von Senebier, Priestley, Scheele, Grotthuss u. a., und nur dann und wann tauchte eine photochemische Untersuchung von rein wissenschaftlichem Charakter auf.

So hat z. B. Chevreul (1873) nochmals betont, daß das Ausbleichen der Farbstoffe ohne Feuchtigkeit und Luft nicht stattfinden könne. Draper (1843) entdeckte nochmals das Grotthussche Gesetz. Becquerel (1843) machte bemerkenswerte Arbeiten über die Farbenwiedergabe des Spektrums auf Silbersalz mit metallischem Silber als Unterlage; H. Vogel (1873) entdeckte die sensibilisierende Wirkung mancher Farbstoffe auf die Silbersalzzersetzung, was für die photographische Technik von großer Bedeutung geworden ist. Engelmann und Timiriazeff (1869) führten ihre trefflichen Arbeiten über die Assimilation der CO_2 in spektralzerlegtem Lichte aus, deren Bedeutung für die Photochemie von ihnen und ihren Zeitgenossen aber nicht erkannt wurde. Für die rein wissenschaftliche Entwicklung der Photochemie ist die kinetische Untersuchung von Bunsen und Roscoe (1854) über die Bildung von Chlorwasserstoff aus seinen Bestandteilen im Lichte von Bedeutung geworden; das war die erste photochemische kinetische Messung. Sie haben gefunden, daß der Umsatz bei der Reaktion proportional der Lichtintensität und der Zeit verläuft. Diese einfache Beziehung ergab sich aber als Folge ihrer besonderen Versuchsanordnung, bei der das entstehende Produkt aus dem Reaktionssystem entfernt wurde und die Konzentrationen der reagierenden Bestandteile konstant gehalten wurden. Dann fanden sie weiter die beschleunigende Wirkung des Wasserdampfs und die verzögernde der Luft. Außerdem fanden sie, daß die Reaktion am Anfang sehr langsam verläuft und die Geschwindigkeit allmählich wächst, bis sie einen konstanten Wert erhält.

Unglücklicherweise haben sie dieser Erscheinung, die auf einen autokatalytischen Prozeß hindeutet, eine spezifisch-photochemische Wirkung zugeschrieben und sie als »photochemische Induktion« bezeichnet. Der Name Bunsens stand schon damals sehr hoch im Ansehen der wissenschaftlichen Welt, und wie es immer in diesen Fällen geschieht, wurde vieles einfach auf Gutglauben genommen.

Ein unglücklich gewähltes und mißverstandenes Schlagwort, sei es auf politischem, religiösem oder wissenschaftlichem Gebiete, wirkt auf unreife Massen immer schädlich und auf die positive Entwicklung dieses Gebietes selbst hemmend.

So geschah es auch in diesem Falle. Eine große Anzahl von Forschern stürzte sich auf die Untersuchung dieser Reaktion, um diese geheimnisvolle »Induktion« zu enträtseln. Ihr Mechanismus ist aber

recht kompliziert und heutzutage noch nicht genügend erforscht. Bei dem damaligen Stand der Photochemie und physikalischen Chemie war es fast unmöglich, den Mechanismus gründlich zu erforschen. Die Folge davon war, daß trotz sehr zahlreicher Arbeiten, die von vielen Forschern mit viel Zeitaufwand und Energie gemacht wurden, die Induktion weiter eine geheimnisvolle Sphinx blieb.

Erst nach etwa 50 Jahren, im Jahre 1906, haben Luther und Goldberg gezeigt, daß es sich hier hauptsächlich um die verzögernde Wirkung der Sauerstoffspuren, die während der Reaktion verbraucht werden und deshalb eine Beschleunigung hervorrufen, handelt, und daß Sauerstoff überhaupt als ein starker negativer Katalysator bei den Photochlorierungen auftritt.

So hat ein Berg eine Maus geboren. Und wieviel unnütze Arbeit wurde geleistet, die, auf andere Weise verwertet, mehr positive Resultate für die Photochemie ergeben hätte.

Es wurden auch andere Reaktionen untersucht, die das vorhandene Versuchsmaterial noch vergrößerten, aber irgendwelche nennenswerte Erfolge im Sinne rein wissenschaftlichen Erforschens hat diese technisch-photographische Periode, die bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts dauerte, nicht zu verzeichnen. Diese Periode war nach dem Zeitmaß sehr kurz; nicht volle 70 Jahre sind seit den Arbeiten von Daguerre und Nièpce verflossen; wenn man aber bedenkt, was für Fortschritte die anderen Zweige der Wissenschaft während dieser Periode zu verzeichnen hatten, so kommt man unwillkürlich zu dem Schluß, daß die Entwicklung der reinen Photochemie durch das rasche Aufblühen der photographischen und photomechanischen Technik überrumpelt und zum Stillstand gebracht wurde. Während dieser Zeit erlebte man das Aufblühen der organischen und anorganischen Chemie wie auch der Physik; neue wissenschaftliche Disziplinen brachen sich Bahn, wie die physikalische Chemie, Kolloidchemie, Radioaktivität, Elektronik usw., und sie sind alle zu einer hohen Stufe der Entwicklung gelangt, während unsere uralte Photochemie sich noch immer in einem Zustand der Symbiose befand und auf selbständige Existenz keinen Anspruch machte.

Daß dieser Zustand nicht lange dauern konnte, war klar. Ein Photochemiker muß zugleich Chemiker, Physiker, Physikochemiker und etwas Mathematiker sein, und die erfolgreiche Entwicklung der Photochemie hängt in erster Linie von der Höhe der Entwicklung dieser Disziplinen ab. Wie gesagt, hatten zu Anfang des 20. Jahrhunderts diese Disziplinen schon eine bedeutende Stufe der Entwicklung erreicht und somit den Boden für die weitere und schnelle Entwicklung der Photochemie vorbereitet. Andererseits war auch das Bestreben vorhanden, neue Gebiete zu erschließen, und da die Photochemie ein neues,

vielversprechendes und bedeutendes Gebiet war, so wurde die Aufmerksamkeit vieler Gelehrter auf diese Disziplin gelenkt, und ihre Entwicklung erhielt nun einen fast stürmischen Charakter. In der kurzen Frist von 30 Jahren wurden die Grundgesetze aufgestellt, das Versuchsmaterial gesammelt und geordnet, eine Versuchstechnik begründet, viele Werke zusammenfassenden Charakters veröffentlicht und eine Fülle neuer Tatsachen entdeckt.

Man braucht kein Prophet zu sein, um vorauszusagen, daß der Sonnenkultus in den nächsten Jahrzehnten wieder von neuem zum Aufblühen kommt. Schon mehrt sich die Zahl der Veröffentlichungen photochemischer Art bedeutend. Auch Länder wie Amerika, das erst vor kurzem in die wissenschaftliche Kulturgemeinschaft eingetreten ist, zeigen ein reges Interesse für Photochemie. Besonders stark, man könnte sagen eruptiv, geht die Entwicklung der Photochemie im alten Kultur- und Sonnenlande Indien vor sich. Dafür ist in dem anderen alten Kultur- und Sonnenlande Japan wenig davon zu spüren. Ebenso ist ein sehr geringes Interesse im heutigen Rußland, in Polen, der Türkei, der Tschechoslowakei, in Spanien, in den Balkanländern und in Afrika vorhanden. In der Biologie und Medizin spürt man einen neuen Geist wehen; da wächst ständig das Interesse für Lichtforschungen allerlei Art.

Historische Notizen.

1838 wurden von L. Daguerre die ersten Daguerrotypien hergestellt.

1839 wurden diese der Pariser Akademie vorgelegt.

1839 begann Edmond Becquerel seine Arbeiten über Phosphoreszenz.

1839 entdeckte Ponton die Lichtempfindlichkeit des mit $K_2Cr_2O_7$ getränkten Papiers.

1839 wurde von Malaguti das Schwärzungsgesetz der photogr. Platten $I \cdot t = \text{konst.}$ formuliert.

1840 zeigte Fizeau, daß die Daguerrotypien durch Behandlung mit Goldlösungen widerstandsfähiger gemacht werden.

1842 beobachtete Herschel, daß das Ausbleichen der Blumenfarbstoffe im Lichte in den Teilen des Sonnenspektrums am schnellsten vor sich geht, die den Blumenfarben komplementär sind.

1842 sprach Vogel ähnliche Anschauungen wie Grotthuss und Herschel aus.

1843 wurde von Draper, unabhängig von Grotthuss, die Ansicht ausgesprochen, daß nur das absorbierte Licht chemisch wirke.

1843 entdeckte E. Becquerel die Farbenphotographie auf chlorierten Silberplatten.

1844 entdeckte Hunt den Eisenvitriolentwickler für Chlorsilberpapiere.

1850 entdeckte Regnault den Pyrogallolentwickler.

1851 entdeckte Archer das Kollodiumverfahren.

1852 stellte Beer sein Lichtabsorptionsgesetz auf.

1852 begann Stokes seine bedeutungsvollen Arbeiten über Fluoreszenz.

1853 entdeckte Fox Talbot die Eigenschaft der Chromatgelatine (ev. Leim), nach Belichten in Wasser unlöslich zu werden, und die photographischen Entwickler.

1855 fand Wittwer, daß die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage folgt. (Die Untersuchung wurde 1852 begonnen.)

1857 veröffentlichten Bunsen und Roscoe ihre bedeutungsvolle Untersuchung über Chlorknallgasbildung im Lichte. Sie stellten die Erscheinungen der Induktion, Deduktion, Extinktion fest und daß die Geschwindigkeit dem It = konst.-Gesetze folgt. Die Untersuchung begann im Jahre 1854.

1858 entdeckten Kirchhoff und Bunsen die Spektralanalyse.

1862 fand Volkov, daß nur das eindringende Licht die Assimilation bedingt, und daß zwischen der Intensität und dem sich bildenden O_2 eine Beziehung besteht.

1864 entdeckte Mohr-Wittstein die photochemische Oxydation der Oxalsäure.

1864 erfand Svan den Pigmentprozeß.

1864 entdeckte Mulder die beschleunigende Wirkung des Lichtes auf das Trocknen der Öle.

1865 erfand Palmer das Bromgelatinepapier.

1868 entdeckte Tyndall die Zersetzung des Amylnitritdampfes im Lichte und Harrison das Bromsilbergelatine-Negativverfahren.

1869 entdeckte Fritsche eine Reihe Photopolymerisationen bei Anthrazen und anderen Stoffen.

1869 stellte Timiriaseff Versuche über die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Blättern der Pflanzen an, wobei sich das Resultat ergab, daß die Zersetzung da am größten ist, wo auch die Lichtabsorption am stärksten auftritt.

1869 wurde von Engelmann beobachtet, daß die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzenblättern in direktem Verhältnis zu der Lichtabsorption steht.

1870 wurden die photochemischen Umwandlungen in flüssigem Schwefel von Berthelot und Lallemand beobachtet.

1870 beobachtete Morren die Umwandlung von SO_2 in SO_3 und S im Lichte.

1871 erfand der englische Arzt Joh. Maddox die Trockengelatineplatten.

1872 entdeckte May die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei der Belichtung des Selens.

1872 entdeckte Baumann die Photopolymerisation von Vinylchlorid.

1873 entdeckte H. Vogel die sensibilisierende Wirkung mancher Farbstoffe auf die Silberemulsionsplatten.

1875 entdeckte Balmer die Serienformel für das Wasserstoffspektrum.

1875 sprach Dukos de Hauron den Gedanken der Farbenraster aus.

1877 entdeckte Chastaing die verzögernde Wirkung des Lichtes auf manche photochemische Oxydationsreaktionen.

1878 entdeckte Lwoff die Photopolymerisation von Vinylbromid.

1879 erfand Eder das Quecksilber-Oxalat-Photometer und bestimmte als erster den kleinen photochemischen Temperaturkoeffizienten bei den Lichtreaktionen.

1882 wurden durch Attont und Clayton die ersten farbenempfindlichen Platten in den Handel gebracht.

1887 begann Eder mit der Herausgabe seines wertvollen »Jahrbuchs für Photographie und Reproduktionstechnik«.

1889 faßte Eder die photochemischen Vorgänge als Resonanzerscheinungen auf.

1889 entdeckte Hallwachs den »photoelektrischen Effekt« und Stoletov die »aktinoelektrischen Ströme«.

1889 begann Lenard seine bedeutungsvollen Arbeiten über Kathodenstrahlen und Phosphoreszenz.

1891 begann Eder mit der Herausgabe seines wertvollen »Handbuchs der Photographie«.
1891 stellte Lippmann seine Interferenzfarbenphotographien her.
1894 stellte Joly die ersten Dreifarbenrasterbilder auf einer Platte her.
1895 entdeckte Röntgen die Röntgenstrahlen und -photographie.

3. Die Photochemie der Neuzeit.

Für das erfolgreiche Vordringen in irgendein neues unbekanntes wissenschaftliches Gebiet ist es von Wichtigkeit, daß die theoretischen Erfolge mit der technischen Vervollkommnung der Meßapparate wie der ganzen Versuchstechnik überhaupt Hand in Hand gehen. Sehr oft wird die weitere Entwicklung eines wissenschaftlichen Zweiges durch mangelhafte experimentelle Technik gehemmt. Die Erforschung der Lichtreaktionen ist von der Höhe der Vervollkommnung der Lichtquellentechnik und der optischen Meßapparate in hohem Maße abhängig. Um den Verlauf einer Lichtreaktion quantitativ untersuchen zu können, müssen wir gute Lichtquellen haben, die uns ein konstantes Licht von großem Spektralbereich und großer Intensität aussenden. Wir müssen gute optische Apparate besitzen, um die Lichtabsorption und die absorbierte Lichtenergie messen zu können, und wir müssen imstande sein, diese Energie in absolutem Maße zu bestimmen. Am Anfang des 20. Jahrhunderts war das alles schon so weit vorgeschritten, daß ein erfolgreiches Vordringen in das neue Gebiet gesichert war. Die Erfindung des Quecksilberbogenlichtes in Form der Uviol- und Quarzlampen, des Kandem-Bogenlichtes, des Görz-Beck-Kohlenbogenlichtes, des Metallbogenlichtes usw., die Konstruktion der Quarzspektrographen und Spektralphotometer und anderer Meßapparate für strahlende Energie übten einen beschleunigenden Einfluß auf die weitere Entwicklung der Photochemie; man war sozusagen im Besitze der richtigen Werkzeuge. Die weitere Vervollkommnung der photochemischen Versuchstechnik und Methodik ist für die weitere Entwicklung der wissenschaftlichen und angewandten Photochemie von großer Bedeutung.

Gehen wir jetzt zu der kurzen Beschreibung der Entwicklung der Photochemie in den letzten Jahren über. Übersichtlichkeitshalber geben wir das ganze Material in Form der historischen Notizen.

Historische Notizen.

1895 entdeckten Engler und Dorant die Photosynthese des Indigoblau.
1895 stellte O. Wiener die neuen Grundlagen für die Farbenphotographie, das sogenannte Ausbleichverfahren, fest.
1897 fand Bodenstein die Veränderung der Ordnung im Lichte bei HJ-Zersetzung. Im Dunkeln verläuft die Reaktion nach dem Schema: $2\,HJ = H_2 + J_2$, und im Lichte: $HJ = H + J$, d. h. nach der ersten Ordnung.

1899 entdeckten Markwald und Biltz die Phototropieerscheinung.

1899 wurde von Schwarzschild sein Schwärzungsgesetz für photographische Platten $it^2 =$ konst. bekannt gegeben. Dieses wurde später von Stark und Kron präzisiert.

1900 stellte Planck seine Quantentheorie auf.

1900 begannen die italienischen Gelehrten Ciamician und Silber ihre bedeutungsvollen Arbeiten über organische Photosynthese.

1900 bestätigte Lenard die von Nernst ausgesprochene Vermutung, daß O_2 im ultravioletten Lichte zu O_3 polymerisiert wird.

1900 entdeckte Kistiakowsky die erste photochemische Nachwirkungserscheinung bei der H_2O_2-Zersetzung in Gegenwart von Blutlaugensalzen.

1900 entdeckte Lenard, daß die Geschwindigkeit der Photoelektronen proportional der Frequenz des absorbierten Lichtes ist und sich nicht mit seiner Intensität verändert, womit die experimentelle Basis zur Aufstellung der energetischen Beziehung zwischen dem Planckschen Lichtquant und Elektronen $h\nu = {}^1/_2 mv^2$ gegeben war. Im Jahre 1905 wurde von Einstein diese Schlußfolgerung auch gezogen, die als photoelektrisches Gesetz bekannt ist.

1904 sprach van't Hoff in einer Sitzung der Berliner Akademie der Wissenschaften die Meinung aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der photochemischen Reaktionen nicht dem Massenwirkungsgesetze nach Wittwer und Nernst, sondern dem photochemischen Absorptionsgesetze folgen müssen. Demzufolge muß die umgesetzte Stoffmenge der absorbierten Lichtenergie proportional sein. (Quantitative Fassung des Grotthussschen Gesetzes.)

1905 gab Trautz eine zusammenfassende Darstellung der Chemilumineszenz, die später, 1908, 1910, noch vervollständigt wurde.

1906 stellte J. Plotnikow das »Additionsprinzip« für die Lichtreaktionen fest; es besagt, daß im allgemeinen ein photochemischer Prozeß sich additiv aus zweierlei Vorgängen — aus reinen Lichtreaktionen und aus gewöhnlichen Dunkelreaktionen — zusammensetzt, und daß die Eigenschaften der Lichtreaktionen als stationärer Vorgänge von denen der Dunkelreaktionen sich wesentlich unterscheiden. Die experimentelle Prüfung wurde im Jahre 1908 veröffentlicht.

1907 entdeckte Friedländer, daß der Purpurschneckenfarbstoff die Zusammensetzung des Dibromindigos besitzt.

1907 bestätigte Lasareff durch direkte Messungen das photochemische Absorptionsgesetz von Grotthuss-van't Hoff.

1907 wurde von Luther und Plotnikow die Theorie der scheinbaren photochemischen Gleichgewichte und der Übertragungskatalyse aufgestellt, experimentell geprüft und bestätigt gefunden.

1907 gab Weigert seine Theorie der Kondensationskerne bei Gasreaktionen bekannt.

1907 veröffentlichte Warburg die ersten Untersuchungen über energetische Messungen der photochemischen Ausbeute.

1908 sprach Stark den Gedanken aus, daß ein Molekül zu seiner Umsetzung eines Lichtquants bedarf.

1908 wurde von Plotnikow der erste Lichtthermostat konstruiert.

1908 entdeckte Stobbe die Phototropieerscheinungen bei den Fulgiden.

1908 wurde von Weigert gezeigt, daß das Chlor als Lichtkatalysator durch das von ihm absorbierte Licht Ozon zersetzt und dem Grotthussschen Gesetze folgt.

1908 veröffentlichte Schaum den I. Teil seines »Handbuchs der Photochemie«.

1909 fanden Coehn und Wassiljewa, daß HCl-Gas im Quarzlicht in H_2 und Cl_2 zersetzt wird.

1909 entdeckte Winther die sehr starke, beschleunigende Wirkung der Eisensalze auf die Edersche Lösung.

1910 erschien die »Photochemie« von J. Plotnikow.

1910 begannen D. Berthelot und Gaudechon ihre Arbeiten über Photolyse organischer Verbindungen im Quarzlichte.

1911 entdeckte Hess die kosmischen Strahlen (Ultra-γ-Strahlen).

1911 erschien der erste Katalog für photochemische Apparate der Firma F. Köhler in Leipzig. Erste Ergänzung 1928 und später andere.

1911 veröffentlichte Plotnikow seine Klassifikation der photochemischen Temperaturkoeffizienten, aus der hervorgeht, daß die T.K. charakteristische photochemische Größen sind.

1911 veröffentlichte Weigert seine »Lichtchemischen Wirkungen«.

1911 wurden von Plotnikow die Nachwirkungserscheinungen bei der Oxydation von Jodoform in Tetrachlorkohlenstoff quantitativ untersucht.

1911 wurden die Nachwirkungserscheinungen bei der Bromierung von Toluol von Bruner und Lahocinski untersucht.

1911 veröffentlichte Rutherford seine Atomtheorie.

1912 gab Einstein die thermodynamische Begründung der photochemischen Lichtquantenhypothese von Stark.

1912 erschien die »Photochemische Versuchstechnik« von Plotnikow, in der zuerst eine Zusammenstellung neuer photochemischer Apparate und Arbeitsmethoden gegeben wurde.

1912 entdeckte Winther den ersten »Lichtakkumulator«, unter Verwendung der umkehrbaren Reaktion: $Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$

1912 wurden von Plotnikow die photochemischen Grundgesetze nach dem Prinzip der Stationarität abgeleitet und die gleichzeitige Wirkung verschiedener Wellenlängen untersucht, wobei sich erwies, daß die Wirkung nicht additiv ist, was später von Padoa auch bestätigt wurde.

1913 veröffentlichte Benrath sein »Lehrbuch der Photochemie«.

1913 untersuchten Bodenstein und Dux die Chlorknallgasreaktion und fanden, daß sie nach dem Quadrate der Chlorkonzentration verläuft.

1913 fanden Henri und Wurmser, daß die Photolyse des Azetaldehyds durch die dem Aldehydkomplexe angehörigen Absorptionsstreifen bewirkt wird.

1913 veröffentlichte Niels Bohr seine Theorie über den Atombau und die quantentheoretische Ableitung der Formel für das Wasserstoffspektrum.

1917 entdeckte Plotnikow die »Periodische Lichtreaktion«.

1919 veröffentlichte Plotnikow seine Theorie über die photochemische Valenz.

1919 veröffentlichte V. Henri seine »Études de Photochimie«.

1920 erschien das »Lehrbuch der allgemeinen Photochemie« von Plotnikow.

1920 erschien das Buch von Kausch: »Unmittelbare Ausnutzung der Sonnenenergie«.

1922 entdeckte Plotnikow die katalytische Wirkung von Uranylsalz im Sonnenlichte bei der Bildung des Kautschukchlorids aus Vinylchlorid und wies auf die allgemeine Ungültigkeit des sogenannten photochemischen Äquivalentgesetzes hin.

1922 gaben Volmer und Riggert eine zweite direkte Bestätigung des Grotthuss-van't Hoffschen Gesetzes auf lichtelektrischem Wege.

1922 erzielte Baly die Synthese von $CO_2 + H_2O$ zu Formaldehyd und Zucker im sichtbaren Lichte mit Hilfe der Photokatalysatoren.

1923 erschien der »Grundriß der Photochemie« von Plotnikow.

1925 erschienen von Ellis und Wells die »Chemischen Lichtwirkungen«.

1925 entdeckte Raman seinen »Transversalen Lichtstreueffekt«.
1925 brachte die Firma Kodak die ultrarotempfindlichen Platten in den Handel.
1925 wurde von Plotnikow die Existenz der Streifen der »Photochemischen Absorption« experimentell bewiesen.
1928 erschien die »Photochemie« von Berthoud.
1928 erschien die »Photochemie für Mediziner« von Plotnikow.
1928 erschien die 2. Auflage der »Photochemischen Versuchstechnik« von Plotnikow.
1928 erschienen die »Photochemischen Prozesse« von Kistiakowsky.
1928 entdeckte Plotnikow die »Ultrarotschattenphotographien«.
1929 erschien von Griffith und McKeown »Photoprozesse usw.«.
1930 entdeckte Plotnikow seinen »Longitudinalen Lichtstreueffekt«.
1930 erschienen die »Photochemischen Arbeitsmethoden« von Plotnikow im Rahmen des Abderhaldenschen Handbuches.
1931 erschienen die »Chemischen Lichtwirkungen« von Dhar.
1932 erschien die 4. Auflage der »Geschichte der Photographie« von Eder.
1933 erschien die Photochemie von Bonhoeffer und Hartek.
1936 erschien die Neuauflage des »Lehrbuchs der Photochemie« von Plotnikow.

Versuchen wir uns den geschichtlichen Entwicklungsgang der Photochemie sinnfällig in Form eines Diagramms vorzustellen, bei dem die Abszissen die Zeit und die Ordinaten die Intensität der Entwicklung bedeuten, so erhalten wir folgendes Bild.

In der ersten, sozusagen mystischen Periode wird die Kurve fast parallel der Abszissenachse verlaufen, denn während der vielen tausend Jahre dieser Periode ist nur ein sehr dürftiges Versuchsmaterial in Form des Ausbleichens mancher Farbstoffe, Leinen und Malerfarben bekannt geworden.

Mit dem Zeitalter der Alchimie fängt die Kurve schon an, ein wenig zu steigen; sie steigt bis zum Anfang des XIX. Jahrhunderts, wo die ersten Grundgesetze entdeckt werden. Die Zeitabschnitte werden hier schon nach Jahrzehnten gerechnet. Beim Eintreten der technisch-photographischen Periode sinkt die Kurve wieder fast bis zur Abszissenachse, um beim Anfang des XX. Jahrhunderts eine starke Biegung zu erfahren und einen sehr starken Verlauf nach oben zu nehmen. Die Zeitabschnitte werden schon nach Jahren gemessen, und die Intensität der Entwicklung ist eine sehr große.

Infolge des Weltkrieges ist zwar eine geringe Verlangsamung eingetreten, die aber voraussichtlich nicht lange dauern wird, und nun muß die Blütezeit der Photochemie eintreten.

Wenn wir die Literatur der letzten Jahre studieren und die historischen Notizen über die letzte Periode näher betrachten, so sehen wir erstens ein bedeutendes Anwachsen des quantitativen Versuchsmaterials und neuer Beobachtungen, und zweitens ist die Tendenz vorhanden, die Grundgesetze festzustellen und zu prüfen.

Man kann diese Periode auch als Kampfperiode um die Grundgesetze bezeichnen. Versuchen wir die geschichtliche Entwicklung dieses Kampfes hier kurz zu streifen. Obgleich das Grotthusssche photochemische Absorptionsgesetz schon im Jahre 1817 ausgesprochen wurde, war es ganz und gar in Vergessenheit geraten. Es mußte von Draper (1843) wieder entdeckt werden. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre notwendigerweise auch seine quantitative Fassung viel früher zutage getreten, als es tatsächlich geschah, und die Stabilisierung der photochemischen Grundlagen wäre viel früher erfolgt. Indessen blieb, wie gesagt, das Grotthusssche Gesetz vollständig unbeachtet, und in der physikalischen Chemie feierte das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz seine Triumphe. Es war klar, daß man seine Anwendbarkeit auch für die Lichtreaktionen zu prüfen versuchte. Aus Gründen, die später auf S. 333 des III. Teiles klargelegt werden, ergab sich eine scheinbare Übereinstimmung, was Wittwer (1855) und später Nernst dazu verleitet hat, das Massenwirkungsgesetz auch für die Lichtreaktionen als gültig anzunehmen. Im Jahre 1904 hat van't Hoff den Gedanken ausgesprochen, daß die umgesetzten Stoffmengen der absorbierten Lichtmenge proportional sein müssen. Mit anderen Worten: er versuchte auf die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung das Energiegesetz anzuwenden. Das war der erste Versuch einer quantitativen Interpretation des qualitativen photochemischen Absorptionsgesetzes von Grotthuss, die von einer Reihe von Forschern, wie Lasareff, Plotnikow, Goldberg, Volmer und anderen akzeptiert, geprüft, vertieft und präzisiert wurde. Die Wittwer-Nernstsche Auffassung mußte fallen gelassen werden. Im Jahre 1910 hat Plotnikow in seiner Photochemie zuerst die Grundgesetze klassifiziert. Als Basis hat er das photochemische Absorptionsgesetz und sein Additionsgesetz genommen. In seinem Lehrbuch von 1920 hat er diese Richtung noch stärker vertieft und verbreitert.

Von 1900 datiert der Beginn der Entwicklung der Quantentheorie des Lichtes, die ihrerseits die Photochemie nicht unberührt lassen konnte; wie aus dem Kap. 2, S. 216 Teil II zu ersehen sein wird, war die Methode ihrer Anwendung nicht ganz glücklich gewählt, was zu verschiedenen Komplikationen, die sonst vermieden worden wären, führte. Schließlich hat das zu dem verwickelten Problem der Kettenreaktionen geführt, wo ebenfalls wenig Positives für die Entwicklung der Photochemie zu erwarten ist. Diese Periode könnte man mit der Periode, wo die »photochemische Induktion« von Bunsen-Roscoe alles beherrschte, vergleichen. Ebenso wie diese viele Forscher lange Zeit in Anspruch genommen hat, ohne etwas Positives zu geben, so wird auch die heutige quantentheoretische und Kettenreaktions-Periode kaum von großem Nutzen für die spätere Entwicklung der Photochemie

und besonders der organischen Photosynthese, der Agrikulturphotochemie, der Lichttherapie, des Problems des Sehens usw. sein. Das Gebiet der Photographie entwickelt sich dagegen immer erfolgreicher weiter. Als Novum sind die Erfindung der ultrarotempfindlichen Platten und der ersten Fernphotographie durch Dunst von Kodak (1925) und die Entdeckung der Ultrarotschattenphotographie von Plotnikow (1928) zu verzeichnen, die schon jetzt große praktische Anwendungen in verschiedensten Gebieten ergeben haben. Die technisch-praktische Seite der photochemischen Forschung bewegte sich wie früher in den Bahnen der Vervollständigung verschiedener Reproduktionsverfahren. Aber das Problem der direkten Farbenphotographie ist noch immer nicht gelöst. Da fühlt man noch den Mangel an manchen theoretischen Vorarbeiten.

Die photographische Platte ist, wie früher, so auch jetzt, als ein Kunstwerk zu betrachten, und als solches kann sie als Hilfsmittel bei wissenschaftlichen Untersuchungen verwendet werden, kann aber nicht ein Objekt der wissenschaftlichen Forschung selbst sein.

Von einer direkten fabrikmäßigen Anwendung der photochemischen Prozesse ist überhaupt noch keine Rede; wenn es gelänge, die Photopolymerisationsreaktionen zur Herstellung der Kautschuke, Harze und Öle in technischem Maßstabe zu verwenden, so würde das einen starken Anstoß für die weitere Entwicklung der technischen Photochemie bedeuten.

Auch dem am allerwenigsten entwickelten Gebiete der Photochemie — den Lumineszenzerscheinungen — wird heutzutage eine größere Aufmerksamkeit gewidmet, und hier haben sich manche wichtige Befunde ergeben.

Als sehr erfreulich ist zu betrachten das starke Anwachsen des Interesses für Photochemie bei Biologen und Medizinern. Hier sind schon bedeutende Fortschritte bei Zusammenarbeiten mit der Photochemie zu verzeichnen. Dagegen hat sich die organische synthetische Photochemie überhaupt gar nicht entwickelt, was als sehr großer Nachteil zu bezeichnen ist. Man fühlt, daß hier der Mann fehlt, der durch ein paar gute Photosynthesen und Methoden die Bresche in die Mauer schlägt und den neuen Weg zur Forschung damit eröffnet. Ganz unentwickelt ist auch die Agrikulturphotochemie geblieben, man könnte sagen, sie ist von dem Hauch der eigentlichen Photochemie überhaupt noch nicht berührt. Parallel mit den Laboratoriumsforschungen muß auch die Erforschung des Strahlungsklimas viel intensiver getrieben werden. Bis jetzt besitzen wir nur einige Stationen, wo derartige systematische Messungen der Änderungen der Strahlung zu allen Tages- und Jahreszeiten ausgeführt werden. Diese Stationen, wie Davos, Agra, Arosa in der Schweiz, verfolgen dabei hauptsächlich das Ziel, die Umstände

für die zweckmäßige Behandlung der Kranken zu bestimmen. Wir brauchen aber solche Stationen überall auf unserer Erdkugel, und nicht nur für Heilung der schwer Kranken, sondern auch für Erholungen, wie bei den Meer- und Luftbädern, für technische Zwecke und auch für Agrikulturzwecke, denn auch ein Landwirt muß das Strahlungsklima seines Ortes ebenso gut kennen, wie er das gewöhnliche Wetterklima meist schon kennt. Also, wie zu ersehen, ein weites Arbeitsfeld steht für die folgenden Generationen offen, nur muß bei allen diesen Arbeiten und Anwendungen der Forschung immer die Tendenz des Rationellen und Sparsamen vorherrschen; man muß immer das »Memento« im Auge behalten, das im Kap. IV dieses Teils genügend klar beleuchtet wurde.

4. Zusammenfassende Werke über die Photochemie.

Die Photochemie der Altzeit.

13. Jahrh. Heraclius, Von den Farben und Künsten der Römer.
15. „ Cennino Cennini, Buch von der Kunst und Traktat der Malerei.
1549 Michel Angelo, Traktat von der hochedlen Malerei.
1667 R. Boyle, Experimenta et considerationes de coloribus, Genf.
1673 Balduin, Miscellanea curiosa etc. Francofort 1.
1686 Ray, Historia plantarum, Londini.
1688 Mariotte, Traité de la Nature des couleurs, Paris.
1737 Dufay, Ausbl. d. Tapeten, Gardinen, Mémoires d. Pariser Akad.
1743 Scheuchzer, Physica oder Naturwissenschaft, Zürich.
1749 Castel, Die auf lauter Erfahrung gegründete Farbenoptik, Halle.
1764 Pernety, Handlexikon der bildenden Künste, Berlin.
1772 Priestley, Geschichte der Optik [deutsche Ausgabe von Klugel (1776)]. History and Present. Vision, Light, Colours (1777).
1782 Joh. Senebier, Physik.-chemische Abhandlungen über den Einfluß des Lichtes (franz. Genève); deutsche Ausgabe, Leipzig (1785).
1788 Joh. Senebier, Expériences sur l'action de la lumière solaire dans la végétation, Genève.
1790 Bergmann, Opuscula physica et chimica.
1793 Scheele, Sämtliche Werke; deutsche Ausgabe von Hermbstädt, Berlin.
1793 Scheele, Aëris atque ignis examen chimicum, Upsala (1777).
1799 Gmelin, Geschichte der Chemie.
1801 C. Fischer, Geschichte der Physik (1801—1806).
1803 Berthollet, Essay de statique chimique (1803); deutsche Ausgabe (1811).
1808 Link und Heinrich, Über die Natur des Lichtes, Petersburg.
1810 Goethe, Farbenlehre, Hempels Ausgabe.
1811 Placidus Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper.
1832 G. Suckow, Commentatio physica de lucis effectibus chimicis, Jena (1828). Über die chemischen Wirkungen des Lichtes, Darmstadt (1832).
1834 Landgrebe, Über das Licht.
1835 J. Fiedler, De lucis effectibus chimicis in corpora anorganica, Vratislaviae.

Die photographisch-technische Periode.

1845 Karsten, Literaturbericht, Fortschritte der Physik.
1854 Hunt, Researches on Light, II. Aufl.; I. Aufl. (1844).
1868 E. Becquerel, La lumière, Paris.
1870 Ducos de Hauron, Les couleurs en photogr., Paris.
1878 A. Vogel, Lehrb. d. Photographie, III. Aufl.
1887 Eder beginnt die Herausgabe d. Jahrb. Photographie.
1888 W. Harrisson, History of Photography.
1891 Eder beginnt die Herausgabe seines Handbuches d. Photographie.

Die Photochemie der Neuzeit.

1906 H. Vogel, Photochemie, Berlin.
1908 K. Schaum, Handb. d. Photochemie, I. Teil, Leipzig.
1908 Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 4 (Phosphoreszenz — Fluoreszenz — Geschichtliche Entwicklung).
1909 Plotnikow, Grundzüge d. Photochemie, Ber. Mendelejew-Kongr. Petersburg.
1910 A. Coehn, Photoch. Vorg. in Gasen, Ber. Jahrb. d. Rad. u. Elektr.
1910 Plotnikow, Photochemie, Halle.
1911 F. Weigert, Chemische Lichtwirkungen, Stuttgart.
1912 Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Leipzig.
1913 Ciamician, La Fotochimica dell' Avenire, Bologna.
1913 Eder, Quellenschriften zu den Anfängen der Photographie, Halle.
1913 Benrath, Lehrb. d. Photochemie, Heidelberg.
1916 S. Scheppard, Lehrb. d. Photochemie, Leipzig.
1917 Eder, J. H. Schulze, der Erfinder der Photographie, Halle a. S.
1919 V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris.
1920 Plotnikow, Lehrb. d. allgem. Photochemie, Berlin-Leipzig.
1920 Plotnikow, Photochem. Valenz etc., Berlin-Leipzig.
1920 Kausch, Die unmittelbare Ausnutzung der Sonnenenergie, Weimar.
1923 Plotnikow, Grundriß der Photochemie, Berlin, W. de Gruyter & Co.
1923 The Phys. Chem. of Photogr. Process. General Discussion—Cambridge of the Faraday Society, London.
1925 Ellis und Wells, The Chem. Action of U. V. Rays, unter besonderer Berücksichtigung praktisch-technischer und biologischer Probleme, New York.
1926 Photochem. Reaction in Liquid and Gases. General Discussion—Oxford of the Faraday Society, London.
1928 A. Berthoud, Photochimie, Paris.
1928 Plotnikow, Photochemie für Mediziner, besonders für Studierende, G. Thieme-Verlag, Leipzig.
1928 H. Meyer, Lichtbiologie und Lichttherapie, Ber. d. I. Tagung der Ges. f. Lichtforschung in Hamburg, Urban-Schwarzenberg-Verlag, Berlin.
1928 G. Kistiakowsky, Photochem. Prozesse, (Spekulative quantentheoretische Literaturbearbeitung), New York.
1928 Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik. 2. Aufl. Leipzig, Akadem. Verlag.
1929 Griffith und A. McKeown, Photoprocess in gaseous and liquid systems, New York.
1929 H. Meyer, Lichtbiologie und -therapie, Ber. d. 2. Tagung d. Ges. f. Lichtforschung zu Hamburg, Urban-Schwarzenberg-Verlag, Berlin.

1929 A. Coehn und Jung, Photochemie und photogr. Chemie. Hand. v. Hay, Bd. III, Springer, Wien.

1929 F. Bachér, Chem. Reaktionen org. Körper im U.V.Lichte, Abderhald. Handb. Abt. 1, Teil 2 / II / 1.

1930 Plotnikow, Photochem. Arbeitsmethoden in Biologie, Abderhaldens Handbuch, Heft 323.

1930 L. Pinkussen, Photobiologie, G. Thieme-Verlag, Leipzig.

1931 N. Dhar, The Chem. Action of Light, London.

1932 Eder, Geschichte d. Photographie, 4. Aufl. Verlag W. Knapp, Halle a. S.

1932 Ber. d. 2. int. Lichtforschungskongresses in Kopenhagen.

1933 K. Bonhoeffer und Hartek, Grundlagen der Photochemie, Dresden.

Zweiter Teil.

Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlungsenergie.

I.

Allgemeine Betrachtungen.

Wie jede Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Energieformen, falls eine Transformation stattfindet, ist auch die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung dem Gesetze der Erhaltung der Energie unterworfen. Das eigentliche Wesen der Energie ist uns noch völlig verschlossen. Diejenige Energieart, die uns von den primitivsten Erfahrungen her am besten bekannt ist, und die uns daher am anschaulichsten ist, ist die Energie der Bewegung oder die kinetische Energie (man denke an die Energie eines geschleuderten Steins, eines geschwungenen Hammers, eines reißenden Bergbachs, eines rotierenden Rades usw.); dazu kommt, daß Bewegung die uns bei weitem am geläufigste Art einer Veränderung überhaupt ist. Es liegt daher nahe zu versuchen (und das ist sehr oft geschehen), grundsätzlich alle physikalischen und chemischen Erscheinungen auf Bewegungen und alle Energie auf Bewegungsenergie zurückzuführen. Die großen Erfolge der klassischen Mechanik im 17., 18. und 19. Jahrhundert haben diesen Versuchen weiteren Antrieb gegeben. Zur Erklärung der Fortpflanzung des Lichts und der strahlenden Energie überhaupt nimmt eine solche mechanistische Physik den »Weltäther« an, dem nun irgend eine mechanische Konstitution zugeschrieben werden muß. So naheliegend und verlockend alle solche Versuche sind, da sie geeignet erscheinen, ein einheitliches physikalisches Weltbild aufzustellen, so muß doch betont werden, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, irgend eine wirklich befriedigende derartige Theorie zu geben; es fehlen uns dazu die entsprechenden experimentellen Unterlagen.

Stellt man sich, wie es im folgenden geschehen soll, auf den Boden einer mechanischen Äthertheorie, so ist die erste Frage, ob der Äther

seinerseits kontinuierlich oder atomistisch konstituiert ist; wenn man die zweite Annahme macht, wie groß sind dann die Ätherteilchen? Welches ist ihre Geschwindigkeit? Und was ist zwischen ihnen? Welche Strömungsformen in ihm entstehen können? usw. Die Theorie müßte weiter erklären, wie aus dem Äther die uns bekannten elementaren Korpuskeln entstehen: die Elektronen [1]), die positiven Elektronen oder Positronen, die Protonen (Wasserstoffatomkerne) und die Neutronen. Nimmt man weiter an, wie es die neuere Forschung nahelegt, daß Materie in Strahlung übergehen kann (»Zerstrahlung«, vgl. S. 7) und umgekehrt, so ist auch dieser Prozeß zu erklären [2]); dazu kommen dann als weitere Probleme die gegenseitige elektrische Anziehung, die Gravitation usw.

Für solche Erklärungen liegt nur wenig Material vor, von dem man ausgehen kann. J. J. Thomson hat seinerzeit die Atome für Gebilde erklärt, die den sogenannten Helmholtzschen Wirbelringen entsprechen. Solche Wirbelringe sind, wie Helmholtz theoretisch gezeigt hat, in einer kontinuierlichen, völlig reibungslosen Flüssigkeit unzerstörbar; sie beeinflussen sich gegenseitig, können sich bewegen, durch einander durchschlüpfen usw. Die Rauchringe liefern dazu eine experimentelle Illustration (allerdings gibt es keine reibungslosen Flüssigkeiten oder Gase). Aber für eine Theorie reicht das nicht aus; der Thomsonsche Versuch blieb undurchführbar.

Sehr interessante Versuche stammen von C. und V. Bjerknes (Vater und Sohn). Diese Versuche bestehen darin, daß man zwei Gummikugeln im Wasser pulsieren oder feste Kugeln oszillieren läßt (s. Fig. 96). Dann entstehen im Wasser besondere Spannungszustände, die die beiden Kugeln entweder zueinander treiben oder voneinander abstoßen, proportional ihrer Pulsationskraft und umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung. Das Abstoßen oder Anziehen hängt von den Schwingungsverhältnissen ab. Die gleichpulsierenden Kugeln ziehen sich an, die entgegenpulsierenden stoßen sich ab (s. Fig. 97). Wenn man

[1]) Das Wort Elektron wurde von Stoney im Jahre 1891 eingeführt. Schon im Jahre 1874 sprach er von der Existenz des »elektrischen Elementarquantums«; von Helmholtz wurden ähnliche Gedanken über die Atomstruktur der Elektrizität im Jahre 1881 ausgesprochen. Nach J. J. Thomson sind die Elektronen Fadenwirbel und die Photonen Wirbelringe, die aus dem Ätherkorpuskelgas entstehen. Die Ätherteilchen sollen 10^{-10} mal kleiner als ein Elektron sein.

[2]) Über die Möglichkeit solcher Transformationen der Materie und der Energie hat nach Walden schon im Jahre 1871—72 Mendelejeff gesprochen. Mendelejeff meinte auch, daß noch ein Element, das viel leichter als Wasserstoff ist, existieren müsse, ebenso begann er Berechnungen über die Eigenschaften des Äthers anzustellen (aus den Gesprächen mit dem Verfasser etwa ein Jahr vor seinem Tode). Im Jahre 1905 hat der englische Astronom Jeans die Behauptung aufgestellt, daß aus Strahlung hoher Frequenz Proton + Elektron entstehen müssen. Ähnliche Gedanken sprach auch Daitz aus.

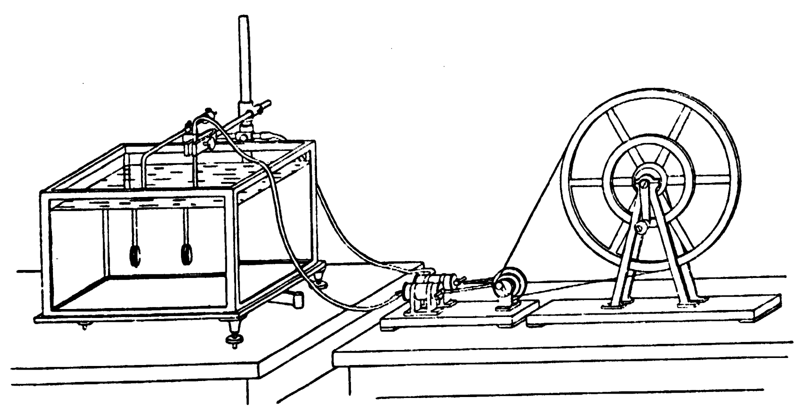


Fig. 96. Die Bjerknes-Versuche über den Vibrationszustand des Wassers.

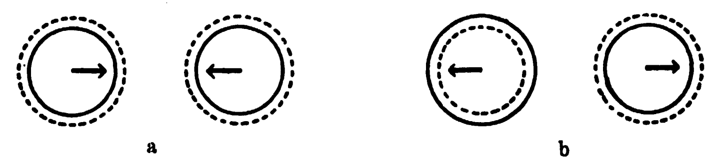


Fig. 97. Gleichpulsierende (a) und entgegengesetzt pulsierende (b) Kugeln.

im Wasser feste Teilchen suspendiert, so richten sie sich in Spannungslinien, die sich entweder von einer Kugel zur anderen erstrecken oder sich abstoßen (s. Fig. 98—99). Mit anderen Worten, wir erhalten dasselbe Bild, wie bei suspendiertem Eisenpulver in Glyzerin zwischen zwei Polen des Magnets. Wenn man statt Kugeln längliche Zylinder nimmt, so erfolgt die Kraftwirkung einfach umgekehrt proportional der Entfernung. Hier liegt zweifellos eine gewisse Ähnlichkeit mit elektrischen und magnetischen Erscheinungen vor; aber auch sie reicht zur Aufstellung einer Theorie keineswegs aus.

Völlig unbekannt ist uns noch das Wesen der Gravitation. Sogar ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit konnte bisher nicht erfaßt werden. Hier geben Versuche von Rümelin und von Anderssohn beachtenswerte Analogien. Rümelin hat gefunden, daß das Fließen des Wassers in Rotation und Rollen der sich dabei bildenden Wasserkugeln besteht. Dabei zeigen sich noch verschiedene Pulsationserscheinungen und Wirbel. Auch die Versuche von Anderssohn sind sehr lehrreich. Wenn vom Rande eines runden Bassins nach dem Zentrum horizontal auf der Oberfläche Wasserstrahlen gerichtet werden, so werden zwei verschiedene große Kugeln zum Zentrum getrieben, wobei der kleinere Ball um den großen kreist wie der Mond um die Erde. Stellt man

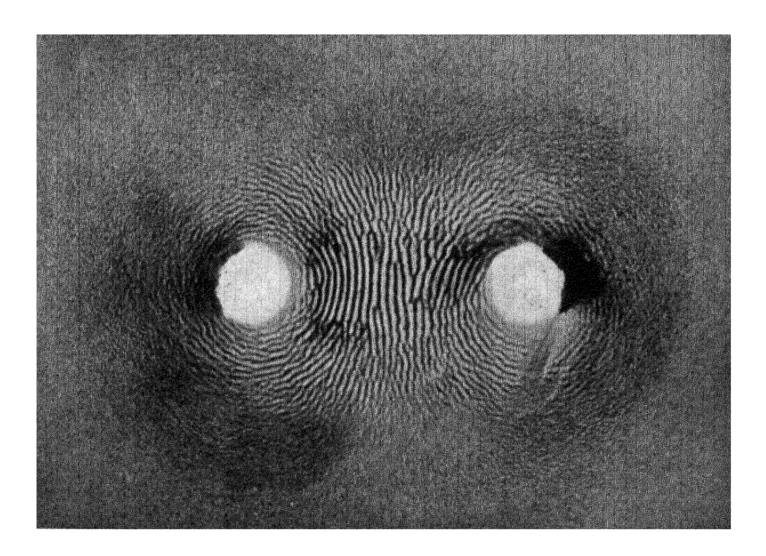


Fig. 98. Pulsierende Kugeln in Wasser: Abstoßung.

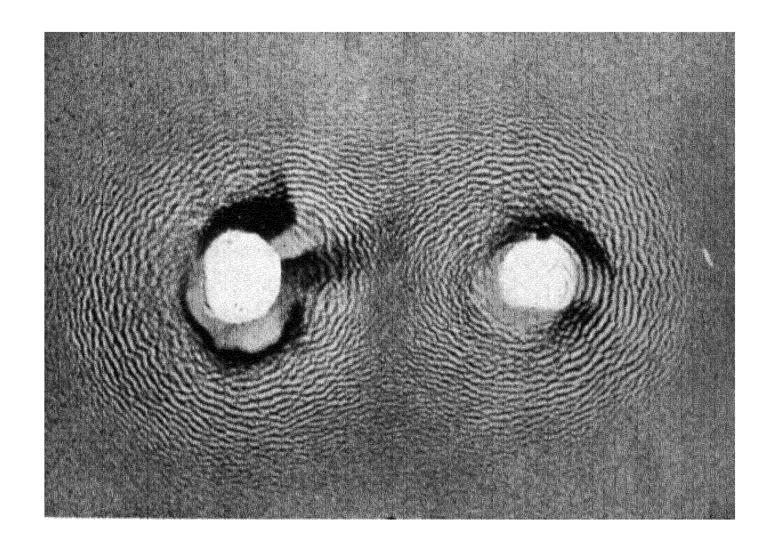


Fig. 99. Pulsierende Kugeln in Wasser: Anziehung.

im Zentrum des Bassins eine tellerartige Vorrichtung auf, die nach allen Seiten hin horizontale Strahlen herauswirft (sogenannte Wassersonne), so wird ein Ball den zentripetalen und zentrifugalen Wasserstrahlenkräften unterworfen. Falls die Wasserstrahlen nicht ganz genau zentral auf den Ball wirkten, so begann der Ball um das Zentrum sich zu bewegen und dabei noch um seine eigene Achse zu rotieren. Je weiter der Ball von Zentrum entfernt war, desto langsamer kreiste er, aber um so schneller rotierte er um seine Achse.

Der tiefe Sinn aller dieser Versuche ist der, daß aus chaotischen Bewegungen geordnete entstehen können und daß das Energieerhaltungsgesetz als Konstanz der kinetischen Gesamtenergie der Ätherteilchen aufgefaßt werden kann.

Diese wenigen Beispiele sind hier zur Illustration angeführt, um zu zeigen, daß die Lösung des Ätherproblems in experimentellen Untersuchungen über die Eigenschaften der Flüssigkeiten und der Gase zu suchen ist. Leider ist diese Richtung der Forschung zugunsten der theoretischen abstrakten Spekulationen in letzter Zeit stark vernachlässigt worden. Es ist klar, daß auch eine Beziehung zwischen Gravitation, Elektrizität und anderen Energieformen bestehen muß. Ein neuer Faraday muß sie noch entdecken. Wir werden dann vielleicht die Möglichkeit haben, die Schwere im Weltall zu überwinden und uns im Weltraum zu bewegen.

Eine Analogie besteht ferner zwischen jedem Wellendruck (S. 61), der von Maxwell theoretisch vorausberechnet und zuerst von Lebedew (1901) experimentell nachgewiesen worden ist, und dem Schalldruck: eine von einer ebenen Wand reflektierte Schallwelle übt auf die Wand einen Druck aus; ein entsprechender Versuch ist zuerst von Dvořak gemacht worden.

Für die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung von der Wellenlänge der Strahlung und der Struktur der Materie lassen sich verschiedene mechanische Analogien aufzeigen. Der von einer Stimmgabel ausgehende Schall bringt z. B. eine genau gleich abgestimmte Stimmgabel zum Mittönen (Resonanz), eine anders gestimmte dagegen nicht. Ein anderes Beispiel bietet folgendes Modell. Nehmen wir verschieden große Bojen, die durch elastische Fäden miteinander und mit dem Meeresboden verbunden sind, wobei sie ganz unter Wasser, aber nahe der Oberfläche und in verschiedenen Entfernungen davon sich befinden. Ein solches Gebilde wird auf bestimmte Wellenlängen reagieren, indem es mitschwingt; es wird als Ganzes schwingen, und außerdem werden einzelne Bojen ihre Eigenschwingungen besitzen. Zu kleine und auch zu große Wellen werden auf das System nicht einwirken, sondern glatt durchgehen. Das System kann die verschiedensten Schwingungen ausführen, wobei, je nach der Größe

der auffallenden Welle, die eine oder andere Schwingungsart besonders hervortreten wird. Die Welle aber wird dabei aufgehalten und verschwindet als solche. Läßt man umgekehrt das System selbst schwingen, so überträgt es seine Schwingungen dem Medium, d. h. dem Wasser; es entstehen verschiedene Wellen, und das System wird selbst ein Zentrum der Erzeugung verschiedener Wellen, die, wenn wir sie zerlegen könnten, ein diskontinuierliches Spektrum, charakteristisch für die Struktur dieses Systems, ergeben würden.

In ähnlicher, freilich noch weit verwickelterer Weise spiegeln die meist sehr komplizierten Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Substanzen ihren atomaren und molekularen Bau wider; es ist aber eine sehr schwere Aufgabe, aus den Spektren den Aufbau des Körpers zu erschließen. Auf die besonderen Erscheinungen, die eintreten, wenn die auffallende Strahlung völlig oder nahezu in Resonanz steht zu einer Eigenschwingung der Atome oder Elektronen, ist schon oben (S. 15) hingewiesen worden; es ist auch verständlich gemacht worden, daß chemisch wirksame Strahlen vor allem dem II. Ultraviolett angehören. Aber auch Licht, dessen Frequenz außerhalb der Resonanzbereiche liegt, wird von der Materie beeinflußt, wie sich z. B. bei den Erscheinungen der Reflexion, der Brechung, der Doppelbrechung, der Polarisation, der einfachen und magnetischen Drehung der Polarisationsebene, der Streuungen verschiedener Art usw. zeigt.

Strahlung, die von der Materie absorbiert wird, hört als solche zu bestehen auf. Ihre Energie findet sich wieder entweder als kinetische Energie der Molekeln (Wärme) oder als Verstärkung der Rotations- und Oszillationsenergie der Atome und Elektronen (»Anregung« der Molekeln und der Atome, die bis zur Lostrennung von Elektronen führen kann); die angeregten Molekeln und Atome können die aufgenommene Energie wieder ausstrahlen (Fluoreszenz) oder zu einer chemischen Umsetzung benutzen (photochemische Reaktion); losgetrennte Elektronen treten beim Photoeffekt und bei der Ionisation durch Strahlung auf.

Wir wollen uns nun vorstellen, daß eine Substanz eine bestimmte Energiemenge A absorbiert. A wird bei gleichbleibender eingestrahlter Energie von der Wellenlänge abhängen. Ein Teil dieser Energie kann z. B. in Wärme umgewandelt werden (E_1), andere Teile (E_2, E_3 usw.) können Photoelektronen oder Fluoreszenz oder photochemische Reaktionen erzeugen usw. Wir wollen ferner voraussetzen, daß sich an die photochemischen Reaktionen keine weiteren Umsetzungen anschließen, vor allem keine solchen, die auf Kosten der in ihnen verborgenen Energievorräte vor sich gehen. Dann gilt nach dem Energiegesetz

$$E_1 + E_2 + E_3 + \cdots = A.$$

Setzt man

$$E_1 = k_1 A, \quad E_2 = k_2 A \text{ usw.},$$

so wird

$$k_1 + k_2 + k_3 + \cdots = 1.$$

Die Größen k_1, k_2 usw. nennt man die »Transformationskoeffizienten« für die Energien E_1, E_2 usw. Es ist zu betonen, daß die Größen k im allgemeinen auch noch von dem Betrag A abhängen können; in einfachen Fällen sind sie von A unabhängig. Ferner hängen die Größen k im allgemeinen von der Wellenlänge λ der absorbierten Strahlung ab. Das Experiment hat hier ergeben, daß man die verschiedenen Umwandlungsmöglichkeiten der strahlenden Energie in zwei große Gruppen einteilen kann, in die molekularkinetische und die elektronenkinetische. Zu der ersteren gehören die Umwandlungen in die Wärme; bestimmte Spektralgebiete des Absorptionsspektrums irgendeines Körpers wandeln sich vorzugsweise in Wärme um; wir wollen dieses Absorptionsgebiet als Gebiet der »thermischen Absorption« bezeichnen. In anderen Teilen geht wiederum die Umwandlung vorwiegend in elektronenkinetische Vorgänge vor sich, d. h. photoelektrische Erscheinungen, Fluoreszenz und photochemische Umsetzungen. Diese drei Erscheinungsklassen sind eng miteinander verwandt und verbunden; wir wollen dieses Absorptionsgebiet kurz als Gebiet der »Photoabsorption« bezeichnen. Früher wurde es als Streifen der photochemischen Absorption, der »Photoaktivitätszone«, oder als Zone der »spektralen Lichtempfindlichkeit« bezeichnet. Wir wollen weiter unten alle diese Bezeichnungen benützen, um einen leichteren Übergang von der älteren zu der neueren Nomenklatur zu haben, wobei bei Lichtreaktionen vorwiegend die Bezeichnung »photochemische Absorption« oder Gebiet der »spektralen Lichtempfindlichkeit« (die speziell bei der photographischen Literatur so geläufige Bezeichnung) nach Möglichkeit beibehalten werden soll. Bei photoelektrischen Vorgängen und bei Fluoreszenzerscheinungen werden wir durchweg von der »Photoabsorption« oder der »Photoaktivitätszone« sprechen. Dabei darf nie vergessen werden, daß das nur verschiedene Bezeichnungen eines und desselben Vorganges sind. Die verschiedenen Streifen der thermischen und der Photoabsorption können getrennt voneinander liegen, können sich teilweise oder ganz übereinanderlagern und in verschiedener Zahl und Kombination auftreten. Man muß deshalb immer mit monochromatischem Licht arbeiten und die Untersuchung auf ein möglichst breites Gebiet des Absorptionsspektrums ausdehnen. Deshalb werden wir in Zukunft mit A die Absorption irgendeiner monochromatischen Wellenlänge bezeichnen.

Wenn wir weiter mit E nur die Energieform bezeichnen, die uns allein interessiert, und in die die Strahlung von der Wellenlänge λ vor-

wiegend transformiert wird, so wird in der Gleichung

$$E = kA$$

die Konstante k den Transformationskoeffizienten bedeuten, d. h. den Anteil der absorbierten Strahlungsenergie angeben, der in die von uns gewünschte Energieform umgewandelt wird.

Dieser Transformationskoeffizient wird eine Funktion der Wellenlänge sein, die aber einen »selektiven« Charakter haben muß. Erläutern wir das näher. Nehmen wir einfachheitshalber an, daß wir zwei getrennte Streifen der photochemischen und der thermischen Absorption von einfacher Struktur haben, d. h. daß die Absorption bei Änderung der Wellenlänge von Null anfangend über ein Maximum wieder zu Null wird. Die Absorption als Funktion der Wellenlänge muß dann, graphisch dargestellt, folgende Formen I und II Fig. 100 besitzen. Die beiden Streifen werden durch irgendwelche charakteristischen Molekülgruppen in dem Molekül bedingt. In diesem Falle muß der Transformationskoeffizient in dem ganzen Gebiet jedes Streifens konstant, d. h. unabhängig von der Wellenlänge bleiben. Sein Größenwert wird aber verschieden sein. Das gilt auch für alle anderen voneinander unabhängigen

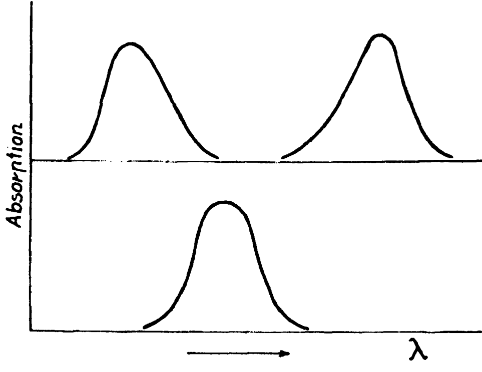


Fig. 100. Oben zwei getrennte, unten ein Streifen der photochemischen Absorption.

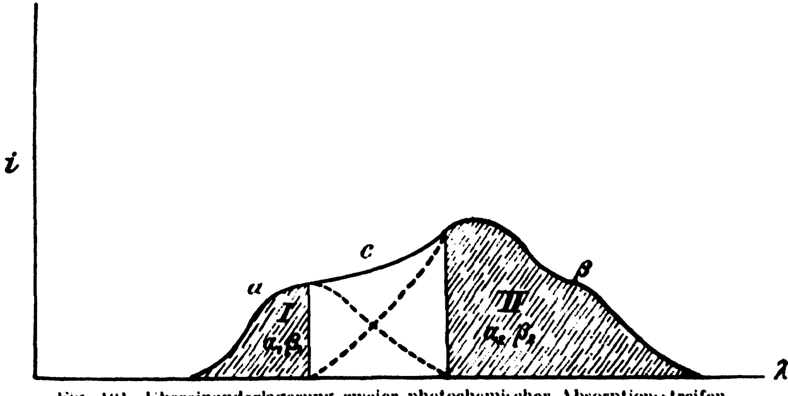


Fig. 101. Übereinanderlagerung zweier photochemischer Absorptionsstreifen.

Streifen. Lagern sich die beiden Streifen übereinander, so haben wir den Anschein des Vorhandenseins eines Streifens a c b der Absorption (s. Fig. 101). Tatsächlich bleibt jeder für sich bestehen, und jeder wird seinen Teil der Energie auf seine Art transformieren. Der Transformationskoeffizient wird uns aus diesem Grunde als eine mit der Wellenlänge veränderliche Größe erscheinen. Erfolgt noch in dem Gebiete der gemeinsamen Absorption irgendwelche gegenseitige Beeinflussung der Wirkungen, so wird k eine noch kompliziertere Funktion von λ sein. Nur in den gestrichelten Teilen werden die Eigenschaften der einzelnen Streifen klar hervortreten. Eigentlich stellt der Transformationskoeffizient den Nutzkoeffizienten für die gewünschte Energietransformation dar. Seine Berechnung kann auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem, in welchen Einheiten wir die Energie messen. Am zweckmäßigsten ist es, A in Kalorien zu messen, dann stellt k den Teil von A Kalorien dar, der in die andere Energieform umgesetzt wird. Will man den modernen Strömungen in der Wissenschaft Tribut zahlen, so kann man A in Quanten oder Grammolphotonen Φ darstellen. Die pro 1 Quant umgesetzte Zahl der Moleküle bezeichnet man als »Quantenausbeute« bei der betreffenden photochemischen Reaktion. Da das Wesen der Lichtquanten noch unbekannt ist, scheint es uns jedoch ratsamer, die Anwendung der Quantentheorie, besonders in der Photochemie, nicht zu übertreiben und nicht zu viel Hoffnung darauf zu setzen, sondern lieber sich mit der experimentellen Bestimmung der Nutzkoeffizienten (in Kalorien) als Funktion der Wellenlänge und anderer Versuchsbedingungen zu begnügen. Die Bestimmung des Transformationskoeffizienten in einem in sich geschlossenen, allein stehenden Absorptionsstreifen würde relativ leicht vor sich gehen. Wieviele solche freie Absorptionsstreifen ein Körper besitzen kann, hängt wieder von seiner chemischen Struktur ab. Jedenfalls tritt als charakteristische Eigenschaft dieser Erscheinungen bei der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung die »Selektivität« deutlich hervor. Dieser Umstand wurde bis jetzt zu wenig berücksichtigt und ihm leider zu wenig Bedeutung geschenkt. Es sind auch Fälle denkbar, wo viele Streifen der Absorption sich so übereinander lagern, daß sie den Anschein eines einheitlichen Streifens in langen Spektrumintervallen erwecken, wie es z. B. bei Ruß, Platinschwarz, CuO usw. der Fall ist, wo auch allem Anschein nach der Transformationskoeffizient sich nur wenig mit der Wellenlänge ändert. Hier verwandelt sich die Strahlungsenergie hauptsächlich in Wärme, d. h. in kinetische Energie der Moleküle. Da die kinetische Energie der Molekeln sich auf die Molekeln des umgebenden Gases überträgt, so kann man diesen Umstand zur direkten Bestimmung des Transformationskoeffizienten benutzen. Stellen wir uns folgenden Versuch vor. In einem geschlossenen Reservoir befindet

sich eine ideal dünne Schicht von Platinschwarz ohne Unterlage, die die absorbierte Strahlung in kinetische Energie ihrer Molekeln umwandelt und sie sofort weiter an das umgebende Gas überträgt. Ist das Gas mit einem beweglichen Tropfen abgeschlossen, so wird sich sein Volum

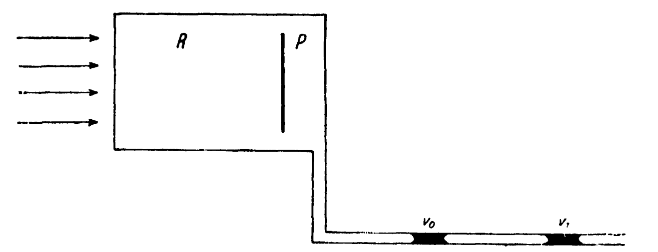
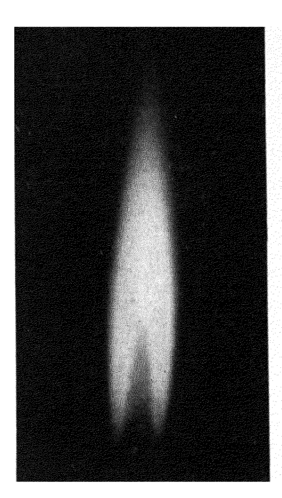


Fig. 102. Versuchsanordnung zur Messung des photogaskinetischen Effektes

vergrößern. Aus dieser Volumvergrößerung v_1—v_0 (Fig. 102) kann man den Zuwachs der kinetischen Energie berechnen und ihn ins Verhältnis zu der auffallenden resp. absorbierten Strahlungsenergie bringen, d. h. den Transformationskoeffizienten direkt berechnen. Die absorbierte Energie A wird dabei in allerlei Art von Schwingungsenergien, photoelektrischen Effekt usw. (Betrag P) und die kinetische Energie der Moleküle mit verschiedenen Geschwindigkeiten transformiert, d. h. nach dem Energiesatz

$$A = P + \Sigma \frac{mv^2}{2}.$$

Man muß weiter die Abhängigkeit des Nutzeffektes für jede Transformationsart von der Wellenlänge bestimmen und mit verschiedenen Absorptionsstreifen in funktionellen Zusammenhang bringen. Wird die Absorption nach Quanten gerechnet, so erhält man die entsprechenden Abhängigkeiten der Quantenausbeuten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der gaskinetischen Transformation die Abhängigkeit eine andere als bei den lichtelektrischen Erscheinungen sein wird, nämlich, daß die Geschwindigkeit der Gasmoleküle mit wachsender Wellenlänge größer wird. Der Spektralbereich der Wirkung hängt in erster Linie von der Durchlässigkeit der Verschlußplatte ab. Wird dazu Sylvin verwendet, so erstreckt sich derselbe bis zu etwa 25 μ. Als beste Strahlungsempfangsscheibe P hat sich ein System geschwärzter Platindrahtnetze ergeben. Damit wurde ein Nutzeffekt von 7 % erreicht. Die Empfindlichkeitsgrenze ergab sich zu 10^{-5} cal pro cm² sek. Die Ausstrahlung der Hand in 20 cm Entfernung wurde gleich etwa 10^{-4} cal pro cm² sek. gefunden. Als gute Strahlungsquelle für dieses Gebiet kann die Bunsenflamme fungieren. Sie gibt auch im Ultrarot eine genügend



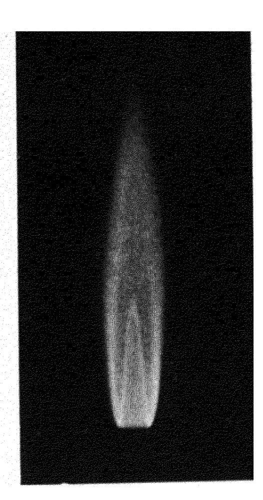


Fig. 103. Fig. 104.

Fig. 103. Bunsenflamme mit Agfa-Platten 730, Exp. 3 Min. photographiert (M. Plotnikow jr., 1932). — Fig. 104. Dasselbe mit einfachen Platten.

starke Strahlung und kann deshalb mit Ultrarotplatten photographiert werden, wie aus den Fig. 103 und 104 zu ersehen ist.

Die ersten Versuche zur Bestimmung des photogaskinetischen Transformationskoeffizienten auf diesem Wege wurden von Maximilian Plotnikow jr. (a.a.O. S. 68) ausgeführt; sie sind nur als erster Schritt in dieser Richtung zu betrachten. Es wäre erwünscht, eine systematische Bestimmung der Transformationskoeffizienten der strahlenden Energie in alle andere Formen, wie Schwingungsenergie, Fluoreszenz, photochemische und photoelektrische Effekte usw. für eine Reihe von Körpern durchzuführen, damit man das Geheimnis des Mechanismus der Absorption besser erfassen kann.

Literatur zu diesem Kapitel.

V. Bjerknes, Hydrodynamische Fernkräfte, Leipzig (1900—02); Physikalische Hydrodynamik, Berlin (1932); Roy. Inst. Gr. Britain, Meeting Ber. vom 9. Mai 1924.

Werner Daitz, Zeitschr. angew. Ingenieurwiss. **17** (1926); Gedank. über Umwand. Energie-Masse.

F. Donnan, Umwandb. Strahl. in Materie, Zeit. phys. Ch. Festb. 131 (1931); »Matter aud Radiation«. Nature, August (1931); Indian Ch. Jour. Ray-Festband (1933).

Hoffmann, Anderssohnsche Drucktheorie, Halle (1892).

Millikan, Elektron usw. (1935), Illinois.

Th. Rümelin, Wie bewegt sich fließendes Wasser? Dresden (1913).

J. J. Thomson, Phil. Mag. J.-Sci. **16**, 869 (1933); **17**, 197 (1934).

II.

Über die verschiedenen Gründe, die eine Abschwächung der Strahlung beim Durchgang durch Körper verursachen.

1. Reflexion.

(Gesetz von Fresnel, Metallreflexion und Streureflexion.)

Beim Auffallen des Lichtes auf einen Körper wird, unabhängig davon, ob das Licht weiter absorbiert, gestreut oder durchgelassen wird, immer ein Teil davon zurückgeworfen oder, wie man gewöhnlich sagt, reflektiert. Ist der Körper für die einfallende Wellenlänge durchsichtig und ist n sein Brechungsindex für diese Wellenlänge, so wird nach Fresnel bei senkrechtem Auffall der reflektierte Teil R gleich:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2,$$

d. h. daß jeder Körper einen Teil des auffallenden Lichtes reflektiert, da jeder Körper für jede Wellenlänge einen Brechungsexponenten besitzt. Der in den Körper eindringende Teil J des einfallenden Lichtes J_0 wird

$$J = J_0(1 - R).$$

Absorbiert die Substanz einen Teil des einfallenden Lichtes, so ist die Fresnelsche Formel nicht mehr brauchbar. Das Reflexionsvermögen ist experimentell zu bestimmen. Auch die praktisch herstellbaren »schwarzen Körper« reflektieren einen Teil des auffallenden Lichts. Manche Körper absorbieren Licht bestimmter Wellenlänge so stark, daß schon in ganz dünnen Schichten (3—4 Wellenlängen) praktisch vollständige Absorption eintritt. Das ist stets der Fall im Gebiet sogenannter »anomaler Dispersion«, wo die einfallende Welle in Resonanz mit einer Eigenschwingung der Substanz steht. Es zeigt sich, daß die betreffende Lichtart, die im Innern der Substanz sehr stark absorbiert wird, an der Oberfläche auch stark reflektiert wird. Man nennt diese Erscheinung, weil sie am stärksten bei Metallen zu beobachten ist, metallische Reflexion. Sie findet sich aber auch bei vielen anderen Körpern mit Oberflächenfarben, insbesondere bei Anilinfarben. Fuchsin z. B. absorbiert sehr stark gelb-grün, und die Oberfläche seiner Kristalle sieht entsprechend mit charakteristischem Metallglanz grünlich aus. Ist die Oberfläche bei solchen Körpern gut poliert, so bekommen wir die charakteristische Metallreflexion. In sehr dünnen Schichten, z. B. bei Metallfolien [1]), sind die Metalle dem einfallenden Lichte gegenüber teilweise durchlässig und erscheinen gefärbt. Gold sieht z. B. grün aus; es absorbiert am stärksten Orange-

[1]) Über ihre Eigenschaften und Herstellung s. Plotnikow, Photochem. Arbeitsmethoden, Heft 323, Abderh. Handb. (1930); R. Schulze, Phys. Zeit. **34**, 25, 381 (1933).

gelb; entsprechend wird diese Farbe auch am stärksten reflektiert, was dem Gold seine charakteristische gelbe Farbe mit Metallglanz verleiht. Dickere Metallschichten sind ganz undurchsichtig; die Oberfläche erscheint als vollkommener Spiegel. Man darf aber nicht vergessen, daß auch blanke Metallflächen stets nur einen gewissen Teil des Lichts reflektieren, einen anderen absorbieren. Der Anteil des reflektierten Lichts hängt von der Wellenlänge ab; er beträgt z. B. beim Silber im sichtbaren Gebiet etwa 90—95%, beim Gold 92% für rotes, 29% für violettes Licht, usw. Bei Metallen wird die absorbierte Strahlung hauptsächlich in Wärme und photoelektrischen Effekt umgewandelt. Bei Farbstoffen können auch noch Fluoreszenz, Photooxydation oder andere photochemische Umsetzungen eintreten. Auch bei manchen chemisch leicht angreifbaren Metallen können photochemische Prozesse stattfinden. Außer diesen Formen der Reflexionen wurde von J. Plotnikow noch eine neue Form der sogenannten Streureflexion an ganz durchsichtigen Körpern entdeckt. Ihr Wesen besteht darin, daß der Lichtstrahl beim Eindringen in eine nicht allzu große Tiefe sich umbiegt und wieder, nach allen Seiten hin gestreut, zurücktritt. Näheres darüber wird weiter unten im 3. Kapitel dieses Teiles behandelt.

2. Lichtabsorption.

Die äußere Erscheinung der Lichtabsorption besteht darin, daß der in die Substanz eindringende Teil des Lichtstrahls auf seinem Wege eine sukzessiv zunehmende Intensitätsabschwächung erleidet. Ein Teil der eindringenden Lichtenergie geht also als solche verloren und verwandelt sich in andere Energieformen. In welche Energie dieses, wie man sagt, absorbierte Licht übergehen kann und in welchem quantitativen Verhältnis, das wird an anderen Stellen dieses Buches noch öfters erörtert werden; hier interessiert uns nur die Frage, nach welchem Gesetze die Intensitätsabnahme mit der Schichtdicke erfolgt, und von welchen Faktoren sie abhängt.

Das Gesetz von Beer-Lambert.

Die Intensität des in den Körper eindringenden Lichtes sei an der Oberfläche J, in der Entfernung x von der Oberfläche J_x. Lambert hat angenommen, daß die Abnahme der Intensität an einer Stelle x stets der an dieser Stelle herrschenden Lichtintensität J_x proportional ist (s. Fig. 105), d. h.

$$\frac{-dJ_x}{dx} = iJ_x$$

ist, wo i die Lichtabsorptionskonstante bedeutet. Das gilt zunächst für einen »reinen« festen oder flüssigen, optisch leeren, d. h. suspensionsfreien Körper. Haben wir es mit festen oder flüssigen »Lösungen« oder Gasen zu tun, so ist nach Beer die Lichtintensitätsveränderung noch der Konzentration c der absorbierenden Komponente proportional, d. h. die Gleichung hat die Form:

$$\frac{-dJ_x}{dx} = icJ_x.$$

Fig. 105. Abnahme der Lichtintensität mit der Eindringtiefe.

Es ist klar, daß diese Beziehung nur für eine absorbierende Komponente gültig ist. Sind mehrere vorhanden, so wird das Verhältnis viel komplizierter, und diese Frage ist noch nicht endgültig gelöst (s. dar. S. 341). Durch Umstellung der Gleichung erhalten wir

$$\frac{-dJ_x}{J_x} = icdx$$

und durch Integration

$$lnJ_x = -icx + \text{konst.}$$

Für $x = 0$ wird $J_x = J$; für $x = p$, die Schichtdicke des absorbierenden Körpers wird $J_x = J_p$; daher wird

$$lnJ_p - lnJ = -icp$$

oder

$$J_p = Je^{-icp}. \qquad (1)$$

Die Lichtabsorptionskonstante i ist eine charakteristische optisch-chemische Konstante eines Körpers für die gemessene monochromatische Wellenlänge λ. Man bestimmt sie aus der Gleichung

$$i = \frac{lnJ - lnJ_p}{pc} \qquad (2)$$

für verschiedene Wellenlängen und trägt sie in ein Diagramm ein, das als Abszissen die Wellenlängen und als Ordinaten die i-Werte enthält. Gewöhnlich arbeitet man mit den dekadischen Logarithmen. Dann erhält das Beer-Lambertsche Gesetz die Form

$$J_p = J \,.\, 10^{-\varepsilon pc} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{\log J - \log J_p}{pc}, \qquad (3)$$

wo ε die dekadische Absorptionskonstante (auch Extinktionskoeffizient genannt) bedeutet. Zwischen i und ε herrscht demzufolge die Beziehung

$$mi = \varepsilon,$$

wo $m = \log e = 0{,}4343$ der Modul der briggischen Logarithmen ist. Die Zahlenwerte für ε und i werden gewöhnlich so angegeben, daß die Schichtdicken p in Zentimetern, die Konzentration c in Grammol

pro Liter gemessen werden (c = Gewicht des wirksamen Körpers in Grammen, dividiert durch das von ihm eingenommene Volum und das Atomgewicht oder Molekulargewicht).

Man kann bei der Lichtabsorption drei Hauptfälle unterscheiden:

1. sehr starke Absorption
2. „ schwache „
3. mittlere „

Im ersten Falle wird infolge der sehr großen Werte von i und ε und daher von εpc bzw. ipc der Exponent sehr groß negativ, und wir erhalten

$$J_p = 0 ,$$

also praktisch eine volle Absorption, weil kein Licht austritt. Im zweiten Falle wird das Produkt ipc oder εpc sehr klein; man kann die Exponentialfunktion in eine Reihe [1]) entwickeln und sich mit dem ersten Gliede begnügen, dann erhält man

$$J_p = J[1 - ipc].$$

D. h., daß wir eine lineare Abhängigkeit erhalten.

Für die Wechselwirkung zwischen der Strahlung und der Materie kommt nur der Teil der Energie in Betracht, der im Körper zurückgeblieben, d. h. absorbiert ist. Dieser Teil A ist gleich der Differenz zwischen der einfallenden Energie JS und der austretenden J_pS, d. h.

$$A = S[J - J_p]$$

oder

$$A = SJ[1 - e^{-ipc}] = SJ[1 - 10^{-\varepsilon pc}], \qquad (4)$$

wo S die Belichtungsfläche bedeutet und J auf die Flächeneinheit bezogen ist.

Im Falle der starken Absorption, wo das Produkt ipc groß ist und die Exponentialfunktion gegen null konvergiert, bekommen wir

$$A = SJ . \qquad (5)$$

Im Falle der sehr schwachen Absorption wird

$$A = SJipc . \qquad (6)$$

Da S, i und p Versuchskonstanten sind, so kann man sie in eine Konstante k vereinigen und schreiben $A = kJc$. Um die Absorption A zu bestimmen, muß man entweder J und J_p direkt in energetischem Maße ausmessen oder i oder ε bestimmen und nur J, die einfallende Energie, kennen. Die Methoden dieser Bestimmungen findet der Leser ausführlich in den beiden Werken des Verfassers: Photochemische Arbeitsmethoden in der Biologie (Abderhaldens Handbuch, Lieferung 323 (1930)), Verlag Urban-Schwarzenberg, Berlin und Photochemische Versuchstechnik, zweite Auflage (1928) (Akad. Verlag, Leipzig) beschrieben.

---

[1]) Die Exponentialfunktion $e^{-x} = 1 - \frac{x}{1} + \frac{x^2}{1.2} - \frac{x^3}{1.2.3} + \cdots$

Hier sei zum Schluß noch darauf hingewiesen, daß bei starker Absorption die optisch-chemische individuelle Konstante i resp. ε ganz herausfällt, d. h. die Absorption von der Wellenlänge und von weiteren Konzentrationsvergrößerungen unabhängig ist. Bei sehr schwacher Absorption sind umgekehrt die Konstanten i und ε und die Konzentration die ausschlaggebenden Faktoren. Diese Tatsache wird oft bei der praktischen Anwendung der Formel 5 und 6 zu wenig beachtet.

Das Gesetz von Beer-Lambert ist so lange streng gültig, wie nicht irgendwelche physikalisch-chemischen Veränderungen der Konzentration, z. B. durch Assoziation, Dissoziation, Solvatation, Polymerisierung, chemische Umsetzung usw. eintreten. Das Gesetz wird wieder gültig, sobald wir die Ursachen der Konzentrationsänderung der lichtabsorbierenden Komponenten kennen und die Unstimmigkeit durch eine entsprechende Korrektur eliminieren. Aus dem Gesagten geht klar die ganz große Bedeutung dieses Gesetzes für die Photochemie hervor. Die chemische Umsetzung ist der absorbierten Lichtenergie proportional. Die absorbierte Lichtenergie ist eine Funktion der Konzentration der absorbierenden photoaktiven Komponente, die während des Reaktionsprozesses sich ändert. Den zeitlichen Verlauf des Prozesses können wir nur dann quantitativ verfolgen, wenn wir die Absorption als Funktion der Konzentration, deren zeitliche Veränderungen wir messend bestimmen, kennen. Diese funktionale Abhängigkeit ist uns durch das Lambert-Beersche Gesetze gegeben. Deshalb ist für uns dieses Gesetz ein Fundamentalgesetz für jede Wechselwirkung der strahlenden Energie und der Materie, handele es sich um photochemische Umsetzungen, photoelektrische Erscheinungen, Fluoreszenz, photogaskinetische Effekte oder andere Erscheinungen, da jeder dieser Umsetzungen unbedingt eine Absorption vorangehen muß. Aus diesem Grunde ist auch vom Verfasser dieses Gesetz, ungeachtet dessen, daß es von Weigert [1]) als ganz ungültig erklärt wurde, als die Grundlage für den Aufbau des ganzen Photochemiegebäudes genommen worden. Nach Pokrovsky [2]) soll das Licht, das ein trübes Medium passiert, eine Abschwächung längs der Strahlungsrichtung auch nach dem Lambert-Beerschen Gesetze ergeben. Das diffus zerstreute Licht bleibt im Medium. Wird einer Lösung, die das Licht absorbiert, noch eine feine Suspension zugegeben, so gestalten sich die Verhältnisse viel komplizierter. Über die Verteilung des Lichtes bei zwei absorbierenden Medien s. S. 341.

Die Absorptionskonstante könnte man auch als Beersche Konstante bezeichnen. Weiter ist noch die Frage zu prüfen, wie die Absorption

[1]) Weigert, Zeit. ph. Ch. **101**, 433 (1922); vgl. auch Plotnikow, Z. wiss. Photogr. **22**, 110 (1923).

[2]) Pokrovsky, Zeit. Phys. **31**, 14 (1925).

von der Intensität des auffallenden Lichtes abhängt. Nach dem Gesetz von Beer-Lambert, nach dem

$$A = SJ\,[1 - e^{-ipc}]$$

ist, müßte sie proportional der Intensität wachsen. In den bisher ziemlich engen Grenzen der Variation der Intensität wurden auch keine Abweichungen hiervon erhalten. Aber ob sich die Absorption auch bei enorm starken Intensitäten ebenso verhalten wird, ist noch eine große Frage. Denn die Aufnahmekapazität der Molekeln für die strahlende Energie könnte doch eine Grenze besitzen, und dann müßte auch die Absorption einem Grenzwerte zustreben. Das ist eine wichtige prinzipielle Frage, die einer gründlichen Prüfung bedarf, denn sie ist wiederum mit einer Reihe anderer, für uns wichtiger Fragen aufs engste verbunden, z. B. der, ob auch eine Grenze der Lichtwirkung bei photochemischen Reaktionen, bei photoelektrischen Prozessen, bei Fluoreszenz usw. vorhanden ist. Nicht minder wichtig ist die Frage nach der Geschwindigkeit des Absorptionsprozesses selbst. Das Licht dringt zwar mit einer Geschwindigkeit von 300000 km/sec in den Körper ein. Das wissen wir. Aber wie viel Zeit das Licht braucht, um vollständig aufgenommen zu werden, und wie sich diese Geschwindigkeit mit verschiedenen physikalischen und chemischen Faktoren ändert, darüber wissen wir nichts.

3. Lichtstreuungen.

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung besteht nicht nur in der Absorption und der mit ihr verbundenen Transformation der Energie, sondern kann sich auch auf andere Weise bemerkbar machen. Sobald ein Lichtstrahl in einen Körper eindringt, kommt er nicht nur in Kontakt mit den Molekeln selbst, sondern er muß auch verschiedene Kraftfelder passieren, die auf ihn eine bestimmte Wirkung ausüben. Deshalb müssen auch außer Absorption noch verschiedene andere Phänomene auftreten, die nicht mit einer Absorption und Transformation verbunden sind, und die doch eine Wechselwirkung darstellen. Erinnern wir nur an die Drehung der Polarisationsebene durch bestimmt gebaute Körper und die Beeinflussung der Drehung durch magnetische und elektrische Kraftfelder (Effekte von Faraday und Kerr). Am längsten bekannt ist die Lichtbrechung, die darin besteht, daß an der Grenzfläche zweier Medien der Lichtstrahl seine Richtung plötzlich ändert und sich dann weiter geradlinig fortpflanzt. Was sind das für Kräfte, die so stark nur in der dünnen Grenzschicht auf den Lichtstrahl, der mit der großen Geschwindigkeit von 300000 km/sec auf sie einschlägt, einwirken? Warum wirken diese Kräfte nicht weiter im Innern und krümmen die Strahlen nicht ständig? Wie wir gesehen haben,

wurde auch eine solche krummlinige Ausbreitung des Strahles vom Verfasser gefunden (s. Seite 40 Teil I), die mitunter so stark sein kann, daß eine Streureflexion eintritt. Auf diese Weise tritt der Lichtstrahl aus dem Medium abgeschwächt aus, ohne eine Absorption und Transformation zu erleiden. Aus denselben Gründen kann er auch eine Reflexion erleiden. Bei dieser Erscheinung erfährt das Licht keine Veränderungen, wie z. B. Linienverbreiterung, -verschiebung oder -spaltung; sie tritt besonders stark bei großen Molekularkomplexen und im ultraroten Spektralgebiete auf. Bei feinen Suspensionen tritt noch der Tyndalleffekt hinzu. Je feiner die Teilchen sind, desto blau-violetter erscheint die Suspension oder das Kolloid, wenn es seitwärts betrachtet wird. Im Ultrarot ist aber dieser Effekt so gering, daß die feinen Suspensionen für dieses Licht ganz durchlässig sind, sonst könnten wir nicht durch Hunderte Kilometer von Dunst und feinem Staub klare Ultrarotfernphotographien erhalten. Aber von einer bestimmten Teilchen- oder Molekülgröße ab hört dieses blau-violette Seitenlicht auf, und die Lösungen werden klar. Würde der Tyndalleffekt, der als diffuse Reflexionserscheinung zu betrachten ist, auch bei allen Molekülen auftreten, so müßten alle bisherigen klaren Lösungen bei seitwärtiger Betrachtung tief blauviolett erscheinen. Da dies aber nicht der Fall ist, so heißt das, daß dieser Effekt von einer bestimmten Molekulargröße ab als solcher zu existieren aufhört und anderen Effekten Platz gibt. Bei kleinen Molekülen wird das Licht nicht nur longitudinal, sondern auch transversal gestreut. Wieder tritt eine, wenn auch sehr kleine, Lichtabschwächung des geradlinigen Strahles und wieder ohne Absorption und Transformation auf. Diese Erscheinung wurde von Smekal[1]) im Jahre 1923 theoretisch vorausgesagt, von Kramers-Heisenberg 1925, Schrödinger 1926, Dirac 1927 bis in Details theoretisch durchgearbeitet und unabhängig voneinander von Landsberg[2]) (früherem Schüler des Verfassers in Moskau) und von dem Inder Raman[3]) in Kalkutta im Jahre 1928 entdeckt. In der Literatur hat sich diese Spaltung des Lichtes in zwei Strahlen unter dem Namen Ramaneffekt eingebürgert.

Bei sehr kurzen Wellen, wie bei Röntgenstrahlen, kann die Lichtenergie des einen von den gespaltenen Strahlen schon so groß werden, daß sie ein Elektron abtrennen und ihm die kinetische Energie $h\nu_2 = \frac{mv^2}{2}$ verleihen kann. Diese Elektronen können, wenn sie auf Molekeln stoßen, von diesen aufgenommen werden und auch chemische Umsetzungen hervorrufen. In diesem Falle haben wir eine teilweise Transformation der Energie, ohne daß eine primäre Absorption des Lichtes statt-

[1]) Smekal, Naturwiss. **11**, 873 (1923).
[2]) Landsberg und Mandelstam, Naturwiss. **16**, 557 (1928).
[3]) Raman, Indian Jour. Phys. **2**, 1 (1928).

gefunden hat. Diese Erscheinung ist unter dem Namen Compton-effekt bekannt.

Wir können das bisher Erwähnte kurz so zusammenfassen, daß eine Abschwächung des geradlinigen Strahles auch ohne Absorption eintreten kann. Was den inneren Mechanismus der longitudinalen Streuung anbetrifft, so können wir heutzutage nur die Vermutung aussprechen, daß sie wahrscheinlich mit den molekularen elektrischen Kraftfeldern in irgendeiner Beziehung stehen mag. Es wird noch viel Arbeit, die von großen Meinungsverschiedenheiten und Polemiken begleitet wird, kosten, ehe man eine plausible Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung findet. Wir wissen heutzutage nur, daß sie mit Konzentration, Molekulargröße und Struktur (besonders mit der Fadenketten-) aufs engste verknüpft ist, d. h. mit dem Chemismus des Körpers, ohne dabei eine Energietransformation hervorzurufen.

In erster Linie wäre es wichtig, das Gesetz der räumlichen Ausbreitung der Intensität der Lichtstreuung festzustellen. Was das geradlinige Licht anbetrifft, so wird wahrscheinlich eine Abschwächung dem Beer-Lambertschen Gesetze folgen. Einen Anhaltspunkt dafür kann man aus der Arbeit von Plotnikow und Mibayashi [1]) entnehmen.

Wie gesagt, tritt die longitudinale Streuung am stärksten und reinsten im Ultrarot bei sehr hochmolekularen Substanzen auf, wo die transversalen Streueffekte von Raman und Tyndall und die Fluoreszenz praktisch ganz verschwinden. Bei den letzteren drei Erscheinungen wird jede Molekel oder jedes Teilchen zu einem Leuchtzentrum, bei longitudinaler Streuung ist sie nur ein Abstoßungskraftzentrum. Diese Verschiedenheiten des Charakters aller dieser Effekte und

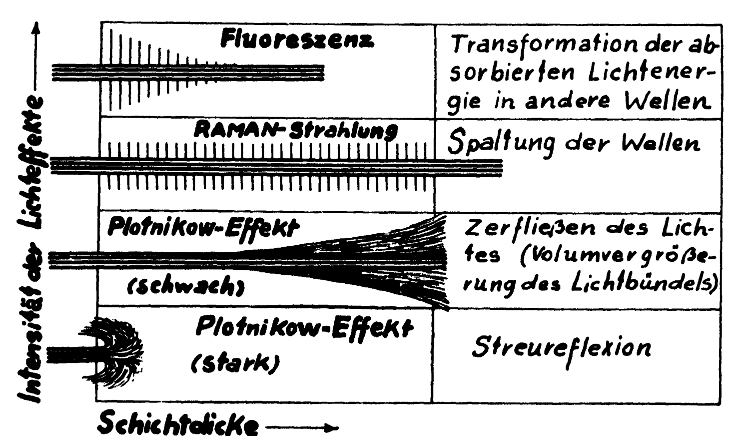


Fig. 106. Charakteristik verschiedener Lichtstreuungen.

[1]) J. Plotnikow und Mibayashi, Strahlentherapie **40**, 546 (1931).

ihr Auftreten in verschiedenen Spektralgebieten werden durch die Fig. 106 und 107 gut illustriert. In den Gebieten, wo sie sich übereinanderlagern können (gestrichelt), ist die Untersuchung besonders erschwert,

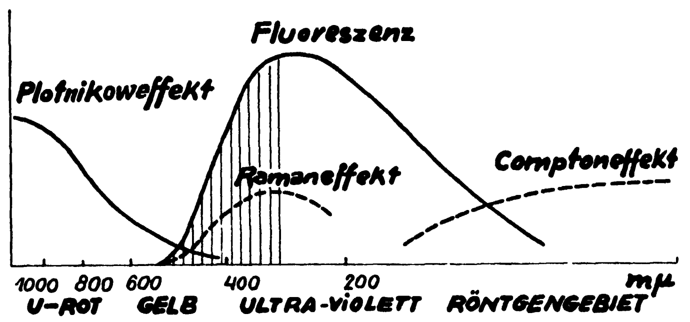


Fig. 107. Lichtstreuung in den verschiedenen Wellenlängengebieten.

und bei nicht genügend sorgfältigem Experimentieren kann man leicht zu falschen Schlüssen kommen. Diese longitudinale Streuung kann auch bei der Bestimmung der Beerschen Konstante der Lichtabsorption störend wirken, falls ihre Existenz nicht erkannt und berücksichtigt worden ist.

Literatur über diesen Effekt s. Teil I, S. 44.

III.

Lichtabsorption und Chemismus.

1. Allgemeines über die Lichtabsorption.

Das Beer-Lambertsche Absorptionsgesetz ist, wie schon (S. 119) gesagt, so lange gültig, wie keine physikochemischen Änderungen des Körpers mit der Konzentration, Medium, Temperatur in Form von Dissoziation, Assoziation, Komplexbildung, Koagulierung, Solvatation usw. stattfinden. Die Lichtabsorptionskonstante hängt dann nur von der Wellenlänge ab. Man muß sich dabei noch vergewissern, daß beim Körper keine longitudinale Streuung (Plotnikoweffekt) oder andere Effekte auftreten, die den Wert der Lichtabsorptionskonstanten beeinflussen, nämlich scheinbar vergrößern könnten, und die durch spezielle Messungen bestimmt und eliminiert werden müssen, was, nebenbei bemerkt, keine so leichte Aufgabe ist. Nehmen wir den Fall an, daß das Gesetz gilt. Ein Diagramm, in dem die Ordinaten die Werte von i und die Abszissen die Werte von λ, $1/\lambda$ oder ν (Wellenzahl oder Frequenz) darstellen, charakterisiert den Körper in bezug auf die allgemeine Lichtabsorption vollständig. Eine qualitative Charakteristik ergibt uns ein Spektrophotogramm, dessen Ordinaten die Schichtdicken oder Substanz-

konzentrationen und dessen Abszissen die Wellenlänge λ, die Frequenz ν oder die Wellenzahl $\frac{1}{\lambda}$ darstellen. Die heutige Meßtechnik[1]) ist schon so weit vervollkommnet, daß man ein Diagramm von den kürzesten elektrischen und längsten Wärmestrahlen bis zu den Röntgenstrahlen herstellen kann. Nur wurden die bisherigen Untersuchungen leider nicht systematisch, sondern sozusagen stückweise in relativ schmalen Spektralgebieten ausgeführt, und wir haben eigentlich für keinen Körper ein vollständiges Lichtabsorptionsdiagramm. Es ist aber sehr notwendig, wenigstens für die wichtigsten Verbindungen und Elemente, die für theoretische und praktische Zwecke in Frage kommen, einen vollständigen Atlas der Lichtabsorptionsdiagramme zu besitzen.

Das allgemeine Aussehen der bisher untersuchten Spektren ist das, daß man Intervalle sieht, wo keine Absorption vorhanden ist, d. h. wo die Konstante i gleich Null ist. Solche leeren Stellen können in allen Teilen des Absorptionsgebiets von den äußersten Wärmestrahlen bis den kürzesten Röntgenstrahlen mehrere Male auftreten. Nun fragt es sich, ob das wirkliche leere Stellen sind oder nur scheinbare, d. h. solche, wo die Absorption so gering ist, daß sie mit den bisherigen Meßmethoden nicht erfaßbar war. Das ist eine prinzipielle Frage von großer Bedeutung. Das vorhandene Versuchsmaterial ist in dieser Hinsicht noch sehr dürftig. Wasser z. B. wird immer als ganz durchsichtig für das sichtbare Gebiet des Spektrums angenommen. Das ist es aber nicht. Wir brauchen nur eine Schichtdicke von einigen Metern zu nehmen, so sieht das Wasser blau aus, d. h. es absorbiert genügend stark die gelb-orange Strahlen. Diese blaue Farbe rührt von der OH-Gruppe, oder, was wahrscheinlicher ist, vom O-Atom her. Die Körper, die mehrere OH-Gruppen enthalten, müssen die blaue Farbe demzufolge vertiefen und so ist es auch. Äthylenglykol mit zwei OH-Gruppen ist bei derselben Schichtdicke noch blauer und Glyzerin mit drei OH ist schon tiefblau. Andere Körper sind von diesem Standpunkte aus noch sehr wenig untersucht. Könnten wir eine Schichtdicke von einigen Kilometern nehmen, so würde das Wasser vielleicht eine ganz andere Farbe — blaugrün oder sogar grün — zeigen, was auf die Absorption noch anderer Teile des sichtbaren Spektrums deuten würde. So haben z. B. Hulburt und and.[2]) die Farbe des Seewassers in der Tiefe bis 400 m und

[1]) Die Beschreibung der praktischen Methoden der Bestimmung der Lichtabsorption und ihrer Photogramme wird ausführlich gegeben in Plotnikows »Photochemischer Versuchstechnik«, 2. Auflage (1928), Akad. Verlag Leipzig, und in »Photochemische Arbeitsmethoden in Biologie«, Abderhaldens Handb. der Biologie, Lieferung 323, Verlag Urban-Schwarzenberg, Berlin (1930).

[2]) Hulburt, Dawson, Jour. Amer. Opt. Soc. **17**, 15 (1928); **22**, 418 (1932); **24**, 175 (1934). Stephenson, ebd. **24**, 226 (1934) (Wasser von Panama, Kalifor-

in Laboratorien in Schichtdicken von 260 m untersucht und gefunden, daß fast ausschließlich das grüne Licht von etwa 500 mμ durchgelassen wird. Flüssiger Sauerstoff O_2 ist bekanntlich blau, Ozon O_3 tiefviolettblau schon in Schichten von einigen Millimetern. Diese Beispiele sind qualitativer Natur. Aber wir haben auch ähnliche quantitativ untersuchte Beispiele, nämlich die Halogenverbindungen. Die sogenannten farblosen Halogenverbindungen, wie KJ, KBr, NaJ usw. besitzen bei großen Schichtdicken eine Absorption, die sich fast über das ganze sichtbare Spektrum ausbreitet. Diese Befunde sind von großer Bedeutung, denn sie erklären uns viele bisher unverständlich gewesene Tatsachen. So z. B., daß diese Körper in Gebieten, wo früher keine Absorption vermutet wurde, photoelektrische und photochemische Effekte ergeben, denen eine Absorption unbedingt vorangehen muß, damit sie stattfinden können. Jetzt ist es klar, daß es auch so sein muß, weil eine Absorption tatsächlich vorhanden ist. Es entsteht weiter die wichtige prinzipielle Frage, ob überhaupt leere Absorptionsstellen in dem Absorptionsspektrum existieren? Vielleicht ist das Absorptionsspektrum ein ununterbrochenes Band, das nur scheinbar durch schwache Absorptionsstellen unterbrochen wird; Auxo- und Bathochromie bedeuten dann nur eine Verstärkung und Abschwächung der schon bestehenden Absorptionen. Das ist eine sehr wichtige und, wie gesagt, prinzipielle Frage, die einer sorgfältigen quantitativen Nachprüfung bedarf, ausgedehnt auf eine große Zahl der verschiedensten Körperklassen.

2. Absorptionsspektrum von KBr.

Das allerreinste »purissimum« Präparat enthält immer noch Spuren von Verunreinigungen durch Schwermetalle, vorwiegend Blei, und KNO_3, die das Absorptionsbild in den Gebieten der sehr schwachen Absorption verzerren können. Durch mehrmaliges Umkristallisieren kann man es reinigen. KNO_3 geht in die Mutterlauge, und die Kristalle werden immer reiner davon, die Schwermetalle umgekehrt haften an den Kristallen und die Mutterlauge wird zunehmend reiner von ihnen. Viermalige Operation ergibt schon gute Resultate. Die Absorption ist oberhalb von 200 mμ klein; sie steigt rapid mit abnehmender Wellenlänge und besitzt zwei Maxima (in der Nähe von 180 mμ). Die Absorptionskonstante ist hier von der Größenordnung 50000 mm^{-1} (d. h. pro Millimeter und nicht pro Zentimeter Schichtdicke gerechnet). Das ist eine Absorption, die bei Metallen und Farbstoffen im sichtbaren Teil schon die Metallreflexion ergibt, und die besagt, daß in diesem äußerst ultravioletten Gebiete festes KBr metallisch reflektiert.

nien, Hawaii ist von verschiedener Farbe). Willstätter, Naturw. **18**, 868 (1930). Grein, s. Kuhinka, Phot. Korresp. **67**, 241 (1931).

Wie die Versuche von R. Hilsch und R. Pohl[1]) gezeigt haben, erstreckt sich die Absorption bis etwa 400 mμ, d. h. bis zum sichtbaren Spektrum, und sogar noch weiter fast bis zu den roten Strahlen. Die Größenordnung der Absorption bei 400 mμ ist etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mm^{-1}, d. h. daß in einer Schichtdicke von 1 km das durchgehende Licht etwa auf $^1/_3$ geschwächt wird. Der Gang der Absorptionskurve läßt sich durch folgende Tabelle 6 illustrieren.

Tabelle 6.

λ in mμ	ε in mm^{-1}	λ in mμ	ε in mm^{-1}	λ in mμ	ε in mm^{-1}
203	0,36	219	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	313	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
206	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	226	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	365	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$
210	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	232	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	400	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$
214	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	278	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$		

Nicht nur die starke Absorption, sondern auch die schwache bewirkt einen Sprung des Kaliumelektrons zum Bromatom, d. h. Bildung des kolloidalen Metalls K, das die Färbung der Kristalle hervorruft, nur daß die schwache Absorption eine so schwache Färbung ergibt, daß sie als »latentes« Bild charakterisiert werden kann, und nur mit Hilfe sehr feiner photoelektrischer Methoden zu messen ist. Ähnliches Verhalten zeigen alle Halogenverbindungen (F, Cl, Br, J) der Metalle Li, Na, Rb, Ag, Tl.

Die Eigenschaft dieser Verbindungen muß man berücksichtigen, falls man sich ein richtiges Bild von den photochemischen Eigenschaften dieser Substanzen, über die Entstehung des latenten Bildes und über die spektrale Empfindlichkeit verschaffen will. Mit derselben photoelektrischen Methode, die Ströme bis 10^{-11} Amp. zu messen gestattet, kann man auch die kleinsten Spuren des sich bildenden metallischen K, Na usw. messen, die sich bei längerer und stärkerer Belichtung als Blaufärbung des Kristalls durch das kolloidale Metall bemerkbar machen. Das Absorptionsgebiet des gebildeten Produkts liegt zwischen 500 und 800 mμ, wie aus der Fig. 108 zu ersehen ist. Hat die Bildung

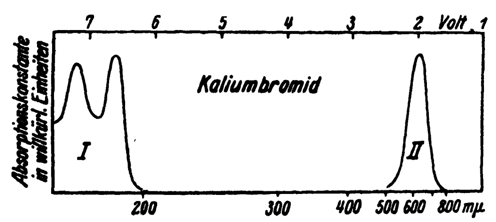


Fig. 108. Lichtabsorptionskonstante des Kaliumbromids in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

[1]) R. Hilsch und R. Pohl, Zeit. f. Physik **68**, 821 (1931).

in geringen unsichtbaren Mengen stattgefunden, so stellt sie uns analog der Zersetzung von Silberhalogeniden ein latentes Bild dar, das wir durch rote Strahlen von 600—700 mμ, die eine Rückbildung von K-ionen und Brom-ionen bewirken, zerstören können. Das kann durch folgenden sinnreichen Demonstrationsversuch gezeigt werden (Fig. 109). Das durchstrahlte KBr-Volum ist 4 ccm groß und enthält 5.10^{22} KBr-Moleküle. Beim Belichten mit der Wellenlänge 203 mμ während $1/3$ Sek. werden 2.10^{12} Lichtquanten absorbiert, also von rund 2.10^{10} Molekülen nur eins photochemisch verändert; das ist weniger als bei der photographischen Platte. Während dieser Belichtung bleibt das Elektrometer E in Ruhe, weil das abgespaltene Elektron vom Bromion sofort zum Kaliumion übergeht und im Gitter das met. Kaliumatom und Brom bildet. Die elektrische Anordnung ist so getroffen, daß s—s eine Schutzringelektrode und A und K die durch verdampftes Gold erzeugten Goldelektroden darstellen; E ist ein Einfaden-Elektrometer und B die Batterie von 300 Volt. Belichtet man nun von rechts mit intensivem rotem Licht, so wird der Prozeß rückgängig gemacht, und das ist von einer Elektrizitätsbewegung der Größenordnung 10^{-11} Amp. begleitet, die wir leicht fassen können. Diese entsteht, weil die frei gewordenen Elektronen vom Kalium kurze Zeit sich frei bewegen, bis sie ein Bromatom finden, das sie aufnimmt. Die Laufstrecken sind von der Größenordnung eines μ. Wir können auf diese Weise die Größe des latenten Bildes ausmessen, ohne einen Entwicklungsprozeß vorzunehmen wie bei photographischen Platten; auch bei Silbersalzen tritt dieser sogenannte Herscheleffekt auf, nur sind da die Verhältnisse aus später anzugebenden Gründen viel verwickelter[1]).

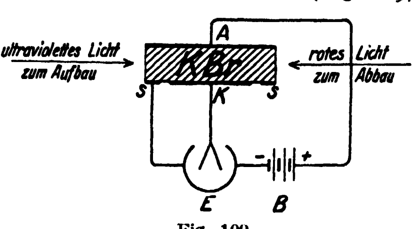


Fig. 109.
Innerer lichtelektrischer Effekt bei KBr.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen ist es Bartelt und Klug gelungen, ein ähnliches Verhalten auch bei Silberemulsion zu erhalten[2]). Der Herscheleffekt wurde von J. Herschel im Jahre 1839 (Athenäum Nr. 621) beschrieben.

Über photochemische Eigenschaften der künstlichen Steinsalzkristalle haben K. Helbig und Poser[1]) in der letzten Zeit gearbeitet.

[1]) R. Hilsch und R. Pohl, Zeit. f. Phys. **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1930); **68**, 721 (1931); **64**, 606 (1930); Gött. Nachricht, Math.-Phys. Kl. *117*, 334 (1930); Zeit. f. Wiss. Photogr. **30**, 257 (1931). K. Helbig, Zeit. f. Phys. **91**, 573 (1934) (mit reichlicher Literatur). Poser, ebd. S. 593. A. Smakula, Zeit. f. Phys. **63**, 762 (1930). E. Mollwo, Gött. Nachricht (1931).

[2]) Bartelt und Klug, Zeit. f. Phys. **89**, 779 (1934).

Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewisen, daß ganz trockene Salze von CdJ_2, $PbCl_2$, KNO_3 usw. keinen lichtelektrischen Effekt zeigen, wie es von Werner[1]) und Klaphecke[2]) konstatiert wurde. Geringe Spuren von Feuchtigkeit machen diese Salze wieder aktiv. Diese Erscheinung verhält sich also ähnlich wie die photochemischen Reaktionen (s. S. 226). Der Mechanismus dieser Beeinflussung durch Spuren von H_2O ist noch nicht untersucht worden.

3. Lichtabsorption und Konstitution.

Es besteht eine enge Beziehung zwischen der Konstitution des Körpers, der Stärke und der spektralen Ausbreitung der Absorption. Die aufgenommene Lichtenergie wird vom Körper auf verschiedene Weise verbraucht: sie kann zur Vergrößerung der kinetischen Energie der Moleküle, d. h. zur Erwärmung des Körpers dienen, sie kann die innere Energie des Körpers vergrößern, d. h. chemisch aktivieren und dadurch chemische Prozesse auslösen, sie kann zur Lostrennung der Elektronen führen, so daß eine Ionisierung oder ein photoelektrischer Effekt entsteht, sie kann in andere Strahlungen (Fluoreszenz, Wärmestrahlung) verwandelt werden, sie kann auch chemische Arbeit leisten, indem sie endotherme, d. h. arbeitspeichernde Reaktionen erzwingt. Wären uns die Beziehungen zwischen Konstitution und Wellenlänge des absorbierten Lichtes bekannt, so könnten wir voraussagen, welche Teile des Spektrums von einem gegebenen Körper absorbiert werden müssen, und auch vorausberechnen, wie stark diese Absorption sein muß, in welche anderen Energieformen und in welchem prozentualen Verhältnis sich die absorbierte Lichtenergie umwandeln wird. Wir sind aber weit, noch sehr weit von diesem Endziel der Photochemie entfernt. Die erste Erkenntnis über den Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konstitution bestand darin, daß man Gruppen (Radikale), wie NO, NO_2, $-N_2-$, CO, CS, $C = C$, $C \equiv C$, Cl_2, SO_2 usw. auffand, die eine Verschiebung des Anfangs der Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums zu dem violetten oder roten Ende bei Anhäufung dieser Gruppe ergeben. Dementsprechend wurden diese Gruppen als batho- oder auxochrome bezeichnet. Es ist klar, wie unzweckmäßig eine derartige Beschränkung auf den sichtbaren Teil des Spektrums war. Aber zur damaligen Zeit wagte man nicht weiter zu gehen. Heutzutage hat diese Erscheinung nur in der Farbenchemie, nämlich bei der Fabrikation der organischen Farbstoffe, noch eine praktische Bedeutung, die es erleichtert, durch Anlagerung bestimmter Gruppen die Farbennuancen einigermaßen nach Wunsch zu ändern. Aber das Um-

[1]) I. Werner, Zeit. Phys. **57**, 192 (1929).
[2]) I. Klaphecke, Zeit. Phys. **67**, 478 (1931).

gekehrte, nämlich aus der Farbe oder, besser gesagt, aus dem Absorptionsspektrum eines Farbstoffes seine Konstitution erfassen, können wir nicht. Nach der Ausdehnung der Untersuchungen ins Ultrarote und Ultraviolette und der Einführung der spektrophotographischen Methode trat immer deutlicher der Konstitutionseinfluß auf die Absorption auf. Dabei müssen noch die Absorptionen bei großen Schichtdicken berücksichtigt werden, aus Gründen, die im vorigen Kapitel erläutert wurden.

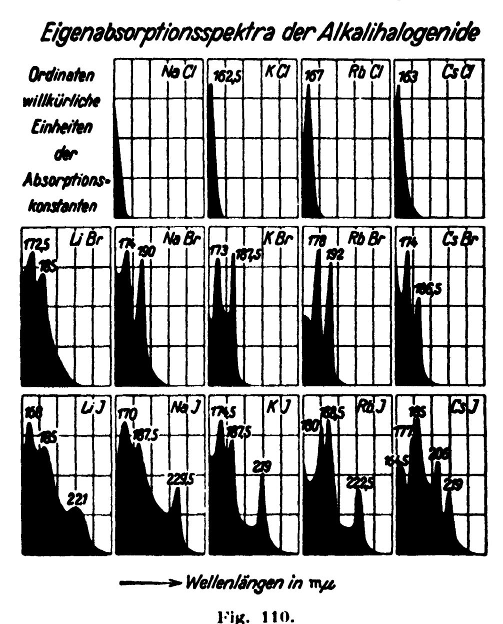


Fig. 110.

Zur Illustration sind in der Fig. 110 die Absorptionsspektren der Alkalihalogenide angegeben. Die Horizontalreihen ergeben eine schwache Vergrößerung des Absorptionsstreifens mit wachsendem Atomgewicht der monovalenten Alkalimetalle, die Vertikalreihen ergeben dagegen eine starke Ausbreitung der Absorption mit wachsendem Atomgewichte der siebenvalentigen Halogene.

Die ersten quantitativen Messungen in dieser Hinsicht wurden von Hausser[1]) und Smakula[2]) ausgeführt. Als Untersuchungsobjekt dienten verschiedene Polyenverbindungen, bei denen die Absorption quantitativ gemessen wurde und die Absorptionskurven nach den Wellenlängen und Absorptionskonstanten dargestellt wurden. In der

[1]) Hausser, Zeit. T. Ph. **15**, 12 (1934); Z. ph. Ch. **29**, 303 (1935).
[2]) Smakula, Zeit angew. Chem. **47**, 666, 777 (1934).

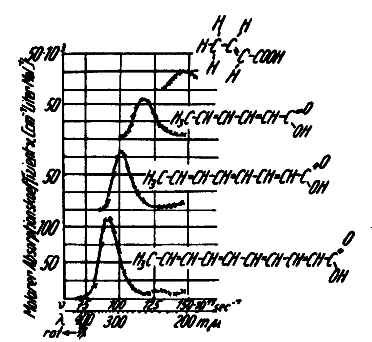


Fig. 111. Polyencarbonsäuren. Aliphatische Polyencarbonsäuren im absoluten Alkohol nach Hausser.

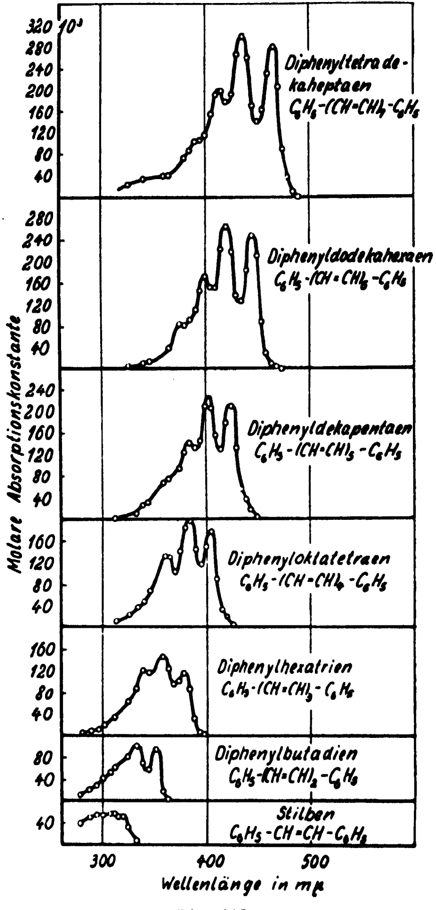


Fig. 112. Absorption der Diphenylpolyene nach Smakula.

Fig. 112 sind die Absorptionskurven für die Diphenylpolyenverbindungen

$$C_6H_5\text{-}(\text{-}CH = CH\text{-})_n\text{-}C_6H_5$$

in Benzol bei Variation der Zahl n der Doppelbindungen von 1 bis 7 und in der Fig. 111 für Polyencarbonsäuren angegeben. Man sieht eine regelmäßige Verschiebung der Absorptionskurve nach Rot, wobei der Charakter der Kurve und ihre Breite dieselben bleiben; es variiert nur ihre Höhe, d. h. die Absorptionsstärke. Da zwischen den Absorptionskonstanten und den Lösungsmitteln eine bestimmte funktionelle Abhängigkeit konstatiert wurde, so konnte man alle Messungen auf ein Lösungsmittel reduzieren. Nimmt man dann die Lage der Absorptionsmaxima (in Frequenzeinheiten) und versucht sie in Zusammenhang mit der Zahl n der Doppelbindungen bei verschiedenen Substanzen vom Polyencharakter zu bringen, so erhält man eine charakteristische Kurve, die in der Fig. 113 abgebildet ist. Da die Carotinoide ebenfalls zu den Verbindungen der Polyenart gehören, so ergeben sie ähnliche Gesetzmäßigkeiten, wie aus der Fig. 114 deutlich zu ersehen ist. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten haben sich auch bei der Fluoreszenz dieser Verbindungen ergeben, worüber weiter unten die Rede sein wird. In

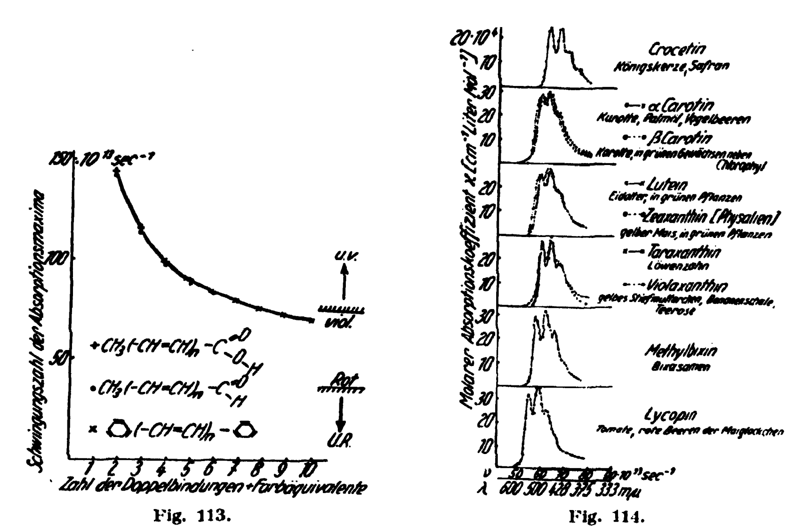


Fig. 113. Fig. 114.

Fig. 113. Lage der Absorptionsmaxima als Funktion der Zahl der Doppelbindungen und Farbäquivalente nach Hausser. — **Fig. 114.** Absorption der natürlichen Polyenfarbstoffe der Carotin- und Bitinreihe nach Hausser.

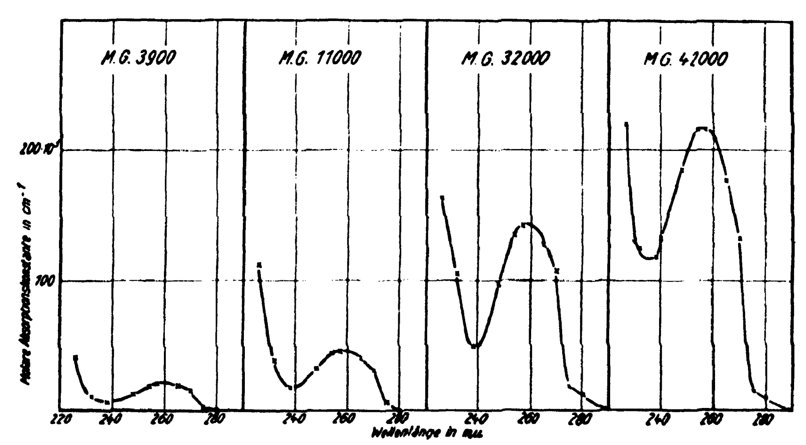


Fig. 115. Polystyrolenabsorption.

den Fig. 115 und 116 sind die Absorptionsdiagramme nach Smakula für Polystyrole:

$$\underset{\displaystyle CH_2\text{—}CH_2\text{—}}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}\left[\underset{\displaystyle CH\text{—}CH_2}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}\right]_n\underset{\displaystyle \text{—}C{=}CH_2}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}$$

von verschiedenen Molekulargrößen (n kann bis 1000 sein), d. h. verschiedener Fadenkettenlänge (s. S. 685, Teil IV) angegeben.

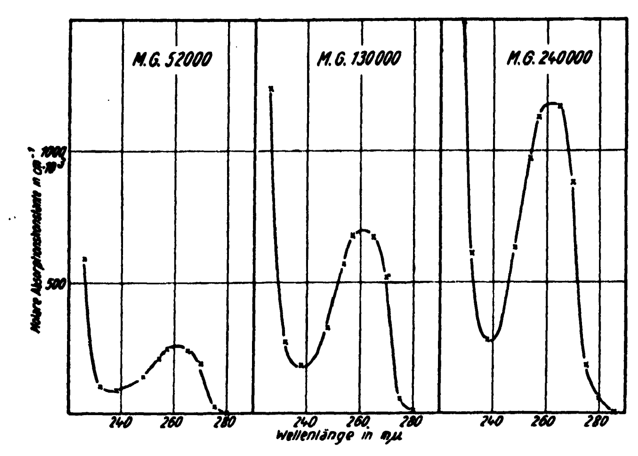


Fig. 116. Lichtabsorptionskonstanten von Polystyrolen.

Man sieht, wie die Intensität des Absorptionsmaximums bei 260 mμ linear mit dem Molgewicht ansteigt, der Kurvencharakter aber unverändert bleibt. D. h. daß die Absorptionsintensität der Polystyrole der Zahl der im Molekel vorhandenen Phenylresten proportional ist. Staudinger hat gefunden, daß die Viskosität ebenfalls mit der Fadenkettenlänge linear wächst. Es wäre interessant zu bestimmen, wie sich die longitudinale Lichtstreuung (s. S. 40 und S. 122) in diesem Falle verhält.

In vielen Fällen konnte man auf diese Weise die Strukturverhältnisse der Moleküle klären. Man konnte in einigen Fällen auch das Gebiet, wo die absorbierte Energie sich in chemische umwandelt, den sogenannten Streifen der »photochemischen Absorption« (die auch als Zone der spektralen Empfindlichkeit bezeichnet wird) feststellen, das Gebiet, wo die Fluoreszenz oder der photoelektrische Effekt (innere oder äußere) hervorgerufen wird, bestimmen. Man hat auch die absorbierte Energie quantitativ messen und die Änderung der Absorptionskonstante mit dem Medium, der Temperatur usw. bestimmen gelernt. Man ist sogar so weit gekommen, für Atome und Moleküle im Gaszustande, wo die Linien- und Bandenabsorptionsspektren besonders einfach gebaut sind, auch die Jonisierungs-, Anregungs- und Dissoziationsenergie aus der Struktur des Spektrums zu berechnen. Das ist zwar als ein sehr großer Schritt vorwärts zu bezeichnen, aber immerhin, wie gesagt, sind wir noch sehr weit von dem Endziel entfernt. In den nächsten Kapiteln werden wir bei der Besprechung einiger spezieller Fälle alle diese Gebiete unter Hinweis auf die Hauptliteratur kurz streifen und die Erfolge und Mängel so kraß wie möglich hervortreten lassen.

Bei der Behandlung aller dieser Fälle muß man immer eins im Auge behalten, daß das alles nur Spezialfälle des allgemeinen Natur-Grund-Gesetzes der Erhaltung der Energie sind. Historisch hat sich das natürlich ganz anders entwickelt. Viele Spezialfälle wurden zu verschiedenen Zeiten als selbständige Gesetze entdeckt, denn in früheren Zeiten war entweder das Gesetz der Erhaltung der Energie, dem alle Vorgänge im ganzen Universum folgen, ganz unbekannt oder in seiner ganzen Tragweite nicht genügend erkannt worden (s. dar. Kap. I), was auch heutzutage noch leider zu oft zu beobachten ist. Deshalb beginnt seine konsequente Durchführung in verschiedenen Gebieten der Naturforschung erst jetzt einen normalen Lauf zu nehmen.

Der Wert jeder Theorie über den Atom- und Molekelbau wird nach dem geschätzt, wie vollständig sie die Einzelheiten der Emissions- und Absorptionsspektren wiedergeben kann. Einen ersten wesentlichen Schritt hat in dieser Hinsicht die Bohrsche Theorie (1913) getan. Sie ist so bekannt und populär geworden und wird fast in jedem Schulbuch beschrieben, daß man ihre Bekanntschaft bei jedem Leser dieses Buches voraussetzen kann. Sie ist sehr anschaulich und erfreut sich trotz ihrer Mängel und trotz der Entstehung der Quantenmechanik noch immer einer großen Beliebtheit und Verbreitung. Sie gibt die Verhältnisse bei den Emissionsspektren der einfach gebauten Atome, wie Wasserstoff und Helium, recht gut wieder. Je komplizierter die Struktur des Atoms ist, desto schwerer gelingt es uns, die Tatsachen zu bewältigen, und wir sind auf tastende Versuche angewiesen. Im allgemeinen besteht das Absorptionsspektrum des Gases im einfachsten Falle aus zwei Teilen: dem Bandenspektrum und dem kontinuierlichen Teil, so wie es in der Fig. 117 angegeben ist. Der Bandenteil

Fig. 117. Schema für das Absorptionsspektrum eines Gases.

besteht dabei meistens aus mehreren Bandenserien, die sich übereinander lagern. Sie entsprechen verschiedenen Absorptionszentren. Je mehr sich diese dem Gebiet der kontinuierlichen Absorption nähern, desto dichter und verschwommener liegen sie, um dann ganz in das Kontinuum überzugehen. Der Bandenteil gehört zu dem Gebiet der längeren Wellen und das Kontinuum zu dem der kürzeren. Das kann so aufgefaßt werden, daß in dem längeren Gebiet die Energie eines Quants der absorbierten Wellen noch nicht so stark ist, um eine volle Trennung des Elektrons (volle Ionisation) zu bewirken, sondern diesem wird nur eine gewisse Energie zugeführt, d. h. die Molekeln werden angeregt und chemisch »aktiver« gemacht. Sobald die Energie des Quantes so groß ist, daß sie eine Lostrennung (Ionisation) bewirken kann, be-

ginnt die Zone des Kontinuums. In dem Übergangsgebiet entsteht eine Art Verschwommenheit (ähnlich wie beim Übergang aus der flüssigen in die Gasphase und umgekehrt eine Trübung entsteht), die als Prädissoziation bezeichnet wird. In dem ganzen Gebiete können demzufolge Wechselwirkungen sehr verschiedenen Charakters eintreten; geringe Differenzen können auch in dem Bandenteil entstehen, falls er aus mehreren Banden, d. h. Absorptionszentren, zusammengesetzt ist. Die Verschiedenheit des Aufbaues des Absorptionsspektrums kann man schon aus den verschiedenen Beeinflussungen seiner Teile durch verschiedene Medien verstehen. Nehmen wir als Beispiel die Bromlösungen. Ihre Extinktionskoeffizienten sind in der Tabelle 7 zusammengestellt:

Tabelle 7.

ε-Werte der Extinktionskoeffizienten für Brom in verschiedenen Medien.

λ (in mμ)	$CHCl_3$ [1]	CCl_4 [1]	C_6H_6 [2]	CS_2 [2]	H_2O [1]
405	101,4 1,00	102,8 1,01	128,0 1,26	— —	85,1 0,84
436	90,9 1,00	93,6 1,03	125,2 1,37	198,4 2,17	59,5 0,65
546	13,2 1,00	15,4 1,17	13,6 1,03	24,5 1,80	4,52 0,34
579	4,6 1,00	5,2 1,13	4,5 1,00	8,54 1,84	1,87 0,40

Die klein gedruckten Zahlen geben die Verhältnisse der Konstanten ε zu denen des Chloroforms, die als Einheiten gewählt sind, an. Man sieht deutlich, wie die beiden Linienpaare 579 mμ und 546 mμ, 436 mμ und 405 mμ, d. h. der langwelligere und der kurzwelligere Teil durch die Lösungsmittel ganz verschieden beeinflußt werden. Dementsprechend kann auch die photochemische Wirkung in diesen beiden Strahlungsgebieten nicht ganz dieselbe sein, wie es auch tatsächlich der Fall ist (s. Brom, Teil IV). Auch die spezifische Wirkung der Lösungsmittel tritt dabei klar hervor.

Beim Bromdampf Br_2 wurde von Kondratjew und Polak[3]) Folgendes beobachtet. Für Wellenlängen, die größer als 543 mμ sind, bleibt die Absorption bei Änderung des Druckes des Bromdampfes von 4—200 mm unverändert. Dagegen tritt im Gebiete der kleineren Wellen von 543 mμ an eine stärkere Absorption bei kleinen Schichtdicken und größeren Drucken ein, d. h. daß im Prädissoziationsgebiete das Beersche Gesetz nicht stimmt. Wenn Sauerstoff zugegen ist, z. B. bei 4 mm Br_2-Dampf und 600 mm O_2-Druck, findet ebenfalls eine

[1]) J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **79**, 357 (1912).
[2]) R. Purkayastha und Ghosh, Journ. Indian Ch. Soc. **4**, 411 (1927).
[3]) Kondratjew und Polak, Zeit. f. Phys. **76**, 386 (1932).

starke Zunahme der Absorption statt. Ähnlich verhält sich auch der J_2-dampf, wie von Loomis und Fuller gefunden wurde. Bei der Beschreibung der photochemischen Prozesse werden wir genug Beispiele kennenlernen, bei denen eine Verschiedenheit des Mechanismus der Lichtreaktionen in verschiedenen Teilen des Absorptionsspektrums deutlich auftritt. Die Prädissoziation wurde zuerst von V. Henri gefunden und von vielen Forschern wie Franck, Berger, Sponer, Bonhoeffer u. a. erforscht [1]). Eingehend wurden die Absorptionsverhältnisse bei Sauerstoff von Finkelnburg und Steiner [2]) untersucht. Der Druck wurde von niedrigsten Werten bis 600 Atm. variiert und das Spektrum von Ultrarot bis zum äußersten Ultraviolett geprüft. Da unter diesen Bedingungen auch die Zusammensetzung des Gases variiert, so hat sich auch das Absorptionsspektrum variabel gezeigt. Es ist anzunehmen, daß der Sauerstoff aus O-Atomen, O_2- und O_4-Molekeln besteht. Vielleicht beteiligt sich auch die Gruppe $2O_2$ bei der Absorption als selbständiger Komplex. Auf die Möglichkeit der Existenz der O_4-Moleküle hat schon Lewis 1924 hingewiesen. Man kann das ganze Spektrum in folgende vier unabhängige Teile einteilen:

1. Banden von atomarem Sauerstoff bei niederen Drucken, aber großen Schichtdicken, die über 100 Atm. kontinuierlich werden.

2. Serie kontinuierlicher Banden von 680 mμ bis 430 mμ. Die stärksten Banden, die die blaue Farbe hervorrufen, sind 680 mμ, 630 mμ und 580 mμ. Bei 600 Atm. sieht der gasförmige Sauerstoff ebenso blau aus wie der flüssige.

3. Vier schmale kontinuierliche Banden von 380 bis 330 mμ.

4. Ausgedehntes Bandenspektrum von 290 bis 240 mμ mit anschließendem Kontinuum bei 200 mμ. Entsprechend dieser Kompliziertheit in der Zusammensetzung des Sauerstoffgases muß auch die photochemische Aktivität sich kompliziert gestalten und kann keinen einfachen Regeln folgen.

Weitere Untersuchungen des Einflusses der Temperatur, der Zusätze verschiedener anderer Gase usw. in quantitativer Form wären sehr erwünscht. Eine interessante Beziehung fand z. B. Manobar Desai [3]) bei RbJ, dessen Dissoziations- und Anregungsenergie mit den absorbierten Wellenlängen variiert, wie aus der folgenden Zusammen-

[1]) V. Henri, Etudes de Photochimie (Paris); Structure des Molecules H. u. M. Teves, Nature **114**, 824 (1924); Bonhoeffer und Farkas, Zeit. f. Phys. Chem. **134**, 337 (1927); R. de Kronig, Zeit. f. Phys. **50**, 347 (1928); J. Franck, Far. Soc. **21** (1925); Berger und Sponer, Phys. Rev. **28**, 251 (1926); Birge, Far. Soc. **25**, 707 (1929).

[2]) Finkelnburg und Steiner, Zeit. phys. Chem. **79**, 69 (1932); Finkelnburg, Zeit. Phys. **90**, 1 (1934); Herzberg, Naturwiss. **20**, 577 (1932).

[3]) Manobar Desai, Zeit. f. Phys. **85**, 364 (1933); vgl. Visser und van Heel, Zeit. f. Phys. **86**, 694 (1933); Schmidt-Ott, Zeit. f. Phys. **85**, 364 (1933).

stellung ersichtlich ist:

Absorbierte Wellenlänge in mμ	Energie in *K*cal/Mol	Reaktionsprodukte
370,0	77,3	*R*b + *J*
290,0	98,6	*R*b + *J**
254,8	112,2	*R*b* + *J*
210,0	133,0	*R*b* + *J**

4. Lichtabsorption und Medium[1]).

Man war früher der Ansicht, daß ein Zusammenhang zwischen der Absorption und der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels und demzufolge auch zwischen der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstante bestehen muß. Aber die Versuche haben dies nicht bestätigt. Zwar ist das Versuchsmaterial dürftig, doch zeigen die Ergebnisse klar, daß auch selbst nur näherungsweise von einer Beziehung zwischen den angegebenen Faktoren keine Rede sein kann. Vielmehr ist die Lösung dieser Frage in dem Chemismus zwischen dem Körper und dem Lösungsmittel zu suchen. Wir wollen das an einigen charakteristischen Beispielen illustrieren. In den Tabellen 8 und 9 sind die Absorptionskonstanten für verschiedene Wellenlängen und Lösungsmittel, die Dielektrizitätskonstanten der entsprechenden Lösungsmittel und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten tabellarisch und übersichtlich zusammengestellt. Daraus ist zu ersehen, wie einander widersprechend die Befunde sind. In diesen Tabellen bedeuten: ε dekadische Absorptionskonstante (Extinktionskoeffizient), D dielektrische Konstante und K die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Tabelle 8.

Jodoform[2]).

$CHJ_3 = 0{,}02$ norm. $T = 20^{\circ}$. *K* bei konstanter O_2-Sättigung. $\lambda = 436$ mμ

Lösungsmittel	ε	*D*	*K*
Alkohol (99,7%)	10,2	25,8	2,3
Äther	10,8	4,3	17,0
Benzol	21,4	2,29	34,6
CCl_4	23,3	2,25	39,4
CS_2	46,3	2,61	24,1
Azeton	53,6	21,5	0,7
Methylalkohol	66,8	31,2	3,2
Äthylazetat	67,6	6,11	8,1

[1]) Die erste ziemlich vollständige Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden gemessenen Lichtabsorptionskonstanten mit den entsprechenden Literaturangaben findet der Leser in Plotnikows Photochemischer Versuchstechnik, 2. Auflage, Leipzig (1928).

[2]) J. Plotnikow, Zeit. phys. Chemie **25**, 396 (1911).

Bei Gemischen von Alkohol mit Wasser, Alkohol mit Benzol verhielt sich die Absorptionskonstante additiv. Die Dielektrizitätskonstante ergibt schon Abweichungen von dieser Additivität. Dagegen änderte sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ganz unregelmäßig. In der Tabelle 9 sind die Absorptionskonstanten für Eisenpentakarbonyl in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben.

Tabelle 9.

ε-Werte für $Fe(CO)_5$[1]).

λ mμ	$Fe(CO)_5$ rein	Lösungsmittel und seine Dielelektrizitätskonstante						
		CCl_4 2,25	C_6H_6 2,29	Toluol 2,37	m-Xylol 2,38	o-Xylol 2,57	$CHCl_3$ 5,1	Azeton 21,5
600	0,031	0,033	0,031	0,032	0,032	0,032	0,032	0,033
580	0,047	0,047	0,048	0,046	0,048	0,047	0,048	0,049
560	0,074	0,076	0,078	0,077	0,077	0,077	0,077	0,076
540	0,129	0,127	0,129	0,128	0,127	0,130	0,129	0,125
520	0,217	0,224	0,230	0,224	0,225	0,223	0,224	0,222
500	0,392	0,402	0,403	0,405	0,398	0,406	0,397	0,392
480	0,760	0,776	0,782	0,779	0,781	0,776	0,763	0,780
436	—	5,58	5,55	5,55	5,56	5,59	5,45	5,45

Die ε-Werte der Tabelle 9 sind Mittelwerte von vielen Messungen bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken. (Vgl. S. 416).

Die beiden hier angeführten Beispiele des Jodoforms und des Ferropentakarbonyls $Fe(CO)_5$ illustrieren zur Genüge die ganze Kompliziertheit des Problems. Bei Jodoform ergibt sich eine gewisse Regelmäßigkeit qualitativer Art zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der dielektrischen Konstante, indem die erste mit der Zunahme der zweiten sich verkleinert. Aber auch diese Beziehung ergibt schon bei Azeton eine Unstimmigkeit. Kein gesetzmäßiger Zusammenhang ergab sich zwischen der Absorptionskonstante und der Reaktionsgeschwindigkeit und der dielektrischen Konstante. Kundt und Knoblauch haben seinerzeit angenommen, daß eine Beziehung zwischen der Absorption und der Brechung bzw. Dielektrizität bestehen muß. Aber, wie wir sehen, stimmt das nicht. Noch krasser tritt diese Unstimmigkeit bei Eisenpentacarbonyl auf. Dort hat sich die Absorptionskonstante mit dem Lösungsmittel überhaupt nicht geändert. Dagegen ändert sich nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit stark mit dem Lösungsmittel, sondern auch der Charakter der Reaktion selbst. So geht z. B. in CCl_4 die Reaktion am schnellsten, dann folgt Benzol und reines Carbonyl; am langsamsten erfolgt die Reaktion in Azeton und Chloroform. Aus reinem Carbonyl und den Benzol-

[1]) J. Drechsler, Zeit. Elektroch. **34**, 391 (1928).

derivaten scheiden sich feine goldgelbe Kristalle, aus CCl_4 rote, aus $CHCl_3$ weiße Kristalle und aus Azeton braungrüne Flocken aus.

Schon im Jahre 1912 hat Plotnikow[1]) auf Grund der Befunde mit dem Jodoform die Meinung ausgesprochen, daß die Verhältnisse hier sehr verwickelt sind, daß sie chemischer Natur sein müssen und daß man eine einfache Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit, der Dielektrizitätskonstante und der Absorption nicht finden kann. Ungeachtet dessen hat Winther[2]) gerade auf Grund dieser Arbeit von Plotnikow über Jodoform die These aufgestellt, daß sich die Dielektrizitätskonstante und die Reaktionsgeschwindigkeit im umgekehrten Verhältnis verändern, was, wie wir gesehen haben, nicht stimmt und auch nicht stimmen kann. Als weiterer Beweis können noch folgende charakteristische Beispiele dienen: Die Bromierung von Kumarin geht im Dunkeln in Chloroform viel schneller als in CCl_4 vor sich. Im Licht verhält sich die Reaktion umgekehrt (Williams). Von Mathur, Gupta und Bhatnagar wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Zimtsäurephotobromierung in CCl_4, CS_2, Äther, $CHCl_3$, Äthylbromid, Äthylazetat, Äthylformiat und die Umlagerung von o-Nitrobenzaldehyd in Azeton, Äther, Methyläthylketon, $CHCl_3$, C_6H_6 gemessen und ebenfalls kein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante gefunden (s. die entsprechenden Kapitel in Teil IV).

Das Jodmolekül J_2, das im Dampfzustand violett gefärbt ist, ändert stark seine Farbe, d. h. Absorption mit den Lösungsmitteln. Es bilden sich Solvate verschiedener Art. Darüber ist eine sehr große Literatur vorhanden. Auch wenn Jod durch Salze absorbiert wird, treten charakteristische Änderungen in seiner Absorption ein[3]). Die Temperatur, falls mit ihr keine chemischen Änderungen verbunden sind, wirkt im allgemeinen in dem Sinne, daß bei höherer Temperatur die Banden verschwommener und bei tieferen schärfer auftreten. Einfach gebaute Stoffe wie Benzol, Pentan, Alkohol geben keine Absorptionsveränderung bis -190^0 wie es Kasperovicz gezeigt hat[4]).

5. Lichtabsorption bei Elektrolyten.

Bei organischen reinen Körpern oder in organischen Lösungsmitteln, die keine elektrolytische Dissoziation hervorrufen, gestalten sich die Verhältnisse, wie wir gesehen haben, relativ einfach. Im idealen

[1]) J. Plotnikow, Erforschung der photochemischen Erscheinungen (russ. Monographie), S. 38, Moskau (1912).

[2]) Ch. Winther, Zeit. f. phys. Chem., Oxfordband **120**, 234 (1926).

[3]) I. de Boer und J. Custers Zeit. phys. Chem., **21**, 208 (1933).

[4]) Kasperovicz, Zeit. Phys. **76**, 481 (1932); Williams, Jour. Chem. Soc. 1383 (1929); Mathur, Gupta, Bhatnagar, Indian Jour. Physics **2**, 243 (1928).

(man könnte auch sagen: normalen) Falle, wie bei Ferropentacarbonyl, übt das Medium überhaupt keinen Einfluß aus. Im anderen Falle ändert sich die Absorptionskonstante mit dem Medium aus für uns noch nicht ganz klaren Gründen. Weiter sind Fälle denkbar, wo die Substanz verschiedenen chemischen Beeinflussungen unterworfen ist, z. B. Spaltung, Umlagerung, Assoziierung, Anlagerung des Lösungsmittels usw. In diesem Falle wird das Beersche Gesetz scheinbar ungültig sein, und die Absorptionskonstanten werden von Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel stark abhängen. Man verfährt auch öfters umgekehrt, indem man aus der Veränderung der Absorptionskonstanten auf entsprechende chemische Veränderungen schließt. In wäßrigen Lösungen, wo noch die elektrolytische Dissoziation und Solvatation hinzutritt, gestalten sich die Verhältnisse noch viel komplizierter. Der Sachverhalt ist kurz folgender: Nachdem die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius festen Fuß gefaßt hatte, hat Ostwald die Meinung ausgesprochen, daß jedes Ion und der undissoziierte Teil, als selbständige chemische Individuen, auch ihre eigene Farbe, d. h. ihr Absorptionsspektrum, haben müssen, und daß die Farbe einer Lösung sich aus den Farben aller (drei oder mehr) Komponenten summiert. Nebenbei sei bemerkt, daß ähnliche Ansichten schon viel früher Gladstone (1855) ausgesprochen hatte, indem er sagte, daß das Absorptionsspektrum eines Salzes sich aus den Spektren der Base und der Säure summiert. Als Beispiele für Ostwalds These dienten Bichromate, Chromate, Permanganate, Kupfersalze usw., die unabhängig von dem farblosen Kation (bzw. Anion) dasselbe Spektrum ergaben. Wäre nun die Absorption von der Dissoziation der Salze abhängig, so müßte bei stärkeren Konzentrationen, wo die Leitfähigkeit kleiner wird, auch die Farbe des entsprechenden Ions schwächer werden. Das stimmt aber mit der Erfahrung nicht überein. Bei den oben erwähnten Salzen bleibt die Absorption unverändert, und auch im festen Zustande bleibt sie dem Charakter nach dieselbe. Es war klar, daß hier Korrekturen in die einfache Auffassung von Arrhenius und Ostwald eingeführt werden mußten. Aus der großen Literatur darüber geben wir nur die Hauptergebnisse kurz wieder, die bei der Erforschung dieses Gebietes in der letzten Zeit erhalten worden sind.

Die Kristalle bestehen nach den neuen Anschauungen aus Ionengittern, die räumlich fest koordiniert sind. Das Lösen besteht darin, daß diese feste Koordinierung aufhört und die Ionen frei beweglich werden. Demzufolge muß eine volle Dissoziierung in Ionen schon im festen Zustande bestehen, und daher muß die Farbe bei Auflösung unverändert bleiben, was auch tatsächlich meistens der Fall ist. Die Verminderung der Leitfähigkeit wird so erklärt, daß infolge der stärkeren Annäherung der Ionen ihre elektrischen Ladungen ihre freie Bewegung

hemmen (Bjerrum, Ghosh, Nernst, Fajans, Debye, Hückel u. a.). Es ist bekannt, daß bei Einwirkung von ultravioletten, Röntgen- und Radiumstrahlen auf Steinsalz eine Blaufärbung entsteht. Das wird so erklärt, daß durch die Lichtwirkung ein Elektron vom Na zum Cl übergeführt wird, d. h. es entstehen freie Atome von metallischem Natrium und Chlor. Natrium scheidet sich in fein kolloidaler Form aus, die blau aussieht. Beim Anwärmen oder unter starkem Druck von 10000 bis 20000 Atmosphären (Przibram) werden diese feinen kolloidalen Teilchen zu größeren koaguliert, und die Farbe schlägt in gelb um.

Es sind auch viele Fälle bekannt, wo eine starke Spektrumveränderung mit der Konzentration stattfindet. Hantzsch vertritt die Ansicht, daß in diesen Fällen immer eine chemische Veränderung stattfindet. Sie kann in Form einer intramolekularen Umlagerung, Komplexbildung, Solvatbildung usw. auftreten. So wird z. B. die rosa Lösung von Kobaltchlorid bei Entwässerung blau. Die Säuren können in zwei Formen auftreten, als wahre oder als Pseudosäuren. Bei den ersten sind die Spektren mit denen der Salze identisch, bei den zweiten mit denen der Ester. Am besten sieht man das aus dem Schema:

$X(=O)—OR$	Ester	Nichtelektrolyte — optisch gleiches Verhalten.
$X(=O)—OH$	Pseudosäure	
X — O — OMe	Salze	Elektrolyte — optisch gleiches Verhalten
X — O — OH	Echte Säuren	

Als charakteristisches Beispiel kann die Salpetersäure dienen. Ganz wasserfrei verhält sie sich wie ein Ester von der Form $HONO_2$, besitzt keine Leitfähigkeit und ist optisch den Nitriten, z. B. Amylnitrit, Kaliumnitrit gleich ($MeNO_2$, RNO_2). Die Absorptionskonstanten für die ultraviolette Linie 366 mμ wurden von K. Weber[1]) gemessen:

$$\varepsilon = 3{,}02 \text{ für } NaNO_2 \text{ in Wasser und}$$
$$\varepsilon = 3{,}19 \text{ für Amylnitrit in } 40\% \text{ alkoholischer Lösung.}$$

In wässerigen Lösungen bildet sich die Säure-Form $HNO_3 = H^{\cdot} + NO'_3$; sie wird optisch den Salzen $MeNO_3$ gleich und ist stark leitend.

Man könnte bei dieser Gelegenheit noch auf einen merkwürdigen Fall aufmerksam machen, der noch nicht genügend untersucht ist, nämlich auf das Kalium-Manganzyanidsalz $K_4Mn(CN)_6$. Seine stark

[1]) K. Weber, Zeit. f. Elektrochem. **36**, 29 (1930). Absorptionsspektren von Äthylnitrat, Äthylnitrit, Nitroäther hat Goodeve gemessen (Far. Soc. 30, 504 (1934).

konzentrierte Lösung ist gelblich. Das Salz, das aus der gesättigten Lösung in Form von Blättern auskristallisiert, ist dunkel-violett gefärbt. Neuerdings haben Rawlins und Snow bei wasserfreien Kristallen von $FeCl_3$ im Orange bei 620 mμ eine scharfe Absorptionsbande von etwa 5—10 mμ Breite gefunden. Von 500 mμ beginnt die allgemeine Absorption. Bisher war nur bekannt, daß die Salze der seltenen Erden solche scharfen, charakteristischen Banden ergeben.

Ein scharfes linienhaftes Absorptionsspektrum ergeben auch die verschiedenen Chromkomplexsalze, die von G. Joos und K. Schnetzler in Pulverform bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht wurden. Es wäre interessant festzustellen, ob diese Banden irgendwelchen speziellen Strukturformen entsprechen, die nur unter bestimmten Versuchsbedingungen auftreten.

Quecksilber, als ein Körper mit metallischer Reflexion, besitzt eine sehr starke Absorption, die über das ganze sichtbare Spektrum sich erstreckt. Wie es sich im Ultrarot und Ultraviolett verhält, wissen wir noch nicht. In geringen Konzentrationen löst sich Quecksilber unter hohem Druck in Wasser, Methylalkohol und Hexan auf. Die Löslichkeit ist nicht groß, z. B. in Wasser bei 120° ca. 0,1 mg in 100 cm³, in Methylalkohol bei 63° 0,36 mg, bei 40° 0,06 mg, in Hexan bei 63° 1,03 mg, bei 40° 0,27 mg in 100 ccm. Im Temperaturintervalle von 50° bis etwa 230° ergab sich in diesen Lösungsmitteln ein Absorptionsstreifen von 260 bis 250 mμ, der je nach Temperatur und Konzentration auch in zwei mehr oder weniger schmale Streifen zerfallen kann. Noch eine Absorption ergab sich unter 227 mμ. Die Einzelheiten s. bei H. Reichardt und K. Bonhoeffer, Zeit. f. Phys. 67, 780 (1931).

Die wasserhaltigen Kristalle von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sind bekanntlich ebenso wie die wäßrigen Lösungen blau gefärbt, während das wasserfreie Kupfersulfat $CuSO_4$ farblos ist. Fajans und Joos meinen, daß nicht das $Cu^{\cdot\cdot}$ die Farbe bedingt, sondern daß der Wasserkomplex $[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$ das das Licht absorbierende Zentrum bildet. Die Ersetzung des Wassers durch andere Radikale kann die Farbe vertiefen oder abschwächen, d. h. bathochrom oder auxochrom wirken. Wenn wir z. B. bei Kupfer Wasser durch Ammoniak ersetzen, so erhalten wir den Komplex $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, der bekanntlich tief blau-violett gefärbt ist. Ähnlich steht es auch mit Kobalt, dessen Salze und Lösungen von dem Licht absorbierenden Zentrum $[Co(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$ rosa gefärbt sind. Entziehen wir aber das Wasser durch Alkohol, konzentrierte HCl oder Erwärmung, so färbt sich das Salz blauviolett. Nach den Untersuchungen von Howell und Jackson ist auch der Komplex $[Co(H_2O)_4Cl_2]$ noch rosa gefärbt. Dagegen sind die Komplexe $[Co(H_2O)Cl_3]^{\cdot}$ und $[CoCl_4]^{\cdot\cdot}$ schon blau. Die Absorption ist bei diesen Komplexen viel stärker als bei den rosa gefärbten. Dieselbe blauviolette Farbe und

das gleiche Absorptionsspektrum erhalten wir daher auch bei den blau-violetten Kobaltgläsern, wie Dreisch gezeigt hat. Es gibt also eine große Anzahl von Salzen, bei denen die Farbe der Lösungen und der wasserhaltigen Kristalle von den hydratisierten Ionen $[Me(H_2O)_n]$ herrührt. Durch Ersetzen der H_2O-Molekel durch NH_3, CN, N_2H_4 usw. wird die Farbe nur bathochrom oder auxochrom verschoben. Dagegen ändert die Entfernung des Wassers das Absorptionsspektrum sehr wesentlich. Diese Überlegungen können auf eine ganze Anzahl anderer komplexer Verbindungen ausgedehnt werden. Manche Änderungen im Spektrum bei sehr tiefen Temperaturen werden dann erklärlich. Noch eine interessante Erscheinung steht im Zusammenhang mit diesen Tatsachen, nämlich die magnetische Suszeptibilität. Wenn wir zwischen den Polen eines starken Magneten ein Röhrchen mit den Lösungen von $Cr^{\cdots}$-, $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Co^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-, $Cu^{\cdot\cdot}$-Verbindungen aufhängen, so wird es gedreht, weil die Atome ein magnetisches Moment besitzen. Läßt man nun darauf noch Licht, das von diesen Verbindungen absorbiert wird, fallen, so steigt die magnetische Wirkung, wie es Bose und Saha, Bose und Datta gezeigt haben. Dies wird so erklärt, daß unter der Einwirkung des absorbierten Lichtes die Bindung zwischen dem Atomion und den Wasser-Radikalen gelockert wird, wodurch die magnetischen Eigenschaften der Metallatome stärker hervortreten. Die Lösungen von $Ti^{\cdots}$ und $Ce^{\cdots}$ ergaben keine Änderung der magnetischen Suszeptibilität. Es ist klar, daß dieser magnetische Effekt auch eine Rückwirkung bei allen den Erscheinungen haben muß, wo die Hydratisierung eine Rolle spielt, z. B. bei der Selbstauslöschung der Fluoreszenz und der Desaktivierung der photochemischen Prozesse, die weiter unten beschrieben sind.

Hier sind nur einige extreme Fälle angeführt. In der Praxis muß man aber mit allen möglichen anderen komplizierten Fällen und ihrer Übereinanderlagerung rechnen. Es können gleichzeitig komplexe oder assoziierte Moleküle, Hydrate, Solvate usw. sich bilden, die alle miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen und dadurch optisch einen summarischen Effekt ergeben, aus dem es sehr schwer fällt, den richtigen Sachverhalt zu entziffern. Beim Wasser muß man auch noch darauf achten, daß es selbst eine Serie von Gleichgewichten zwischen verschiedenen polymerisierten Molekülen

$$(H_2O)_p \rightleftarrows (H_2O)_m \rightleftarrows (H_2O)_n \rightleftarrows \cdots$$

ergibt, deren Struktur uns noch ganz unbekannt ist, und die sowohl ringartig wie auch kettenartig gebaut sein können und als solche andere Molekeln oder Radikale entweder sich angliedern oder in sich aufnehmen können (s. dar. S. 43 Plotnikow, Nishigishi, Šplait). Deshalb ist zu erwarten, daß sich beim Wasser auch die Lichtabsorptionsverhältnisse

und andere optische Effekte, ähnlich wie viele andere physikalische Eigenschaften, als kompliziert erweisen werden.

Da außerdem das Wasser noch ziemlich stabile Verbindungen mit Alkohol, Schwefelsäure usw. bilden kann, was durch starke Erwärmung und Volumkontraktion bekundet wird, so ist es selbstverständlich, daß auch diese Lösungen in bezug auf Lichtabsorption und andere optische Effekte sich kompliziert verhalten werden. Was die Wirkung der Temperatur betrifft, so müßte ihr Einfluß mit irgendwelchen physikalisch-chemischen Veränderungen in der Lösung oder im reinen Wasser eng verbunden sein. Mukerji, Bhattacharya und Dhar haben die Veränderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur an einer Reihe von Elektrolyten studiert und ein Wachsen ihrer Werte mit steigender Temperatur konstatiert, ohne dafür irgendwelche Erklärungen geben zu können.

Ghosh mit seinen Schülern hat wiederum die Absorption bei Mischungen verschiedener Substanzen studiert, wobei er zu dem Schlusse kommt, daß wahrscheinlich labile Zwischenverbindungen entstehen.

Literatur zu diesem Kapitel.

N. Bjerrum, Zeit. Elektrochem. **24**, 321 (1918); Zeit. angew. Chem. **63**, 140 (1909)
D. Bose und Datta, Zeit. Phys. **80**, 376 (1933). Bose und Saha, Zeit. Phys. **80**, 361 (1933).
Th. Dreisch, Zeit. Phys. **40**, 714 (1927).
K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 (1926).
I. Ghosh und Mitarb., Indian Jour. Chem. Soc. **5**, 191, 570 (1928); **6**, 871, 823 (1929); Zeit. phys. Chem. **98**, 211 (1921); Zeit. Elektrochem. **30**, 97 (1924).
A. Hantzsch, Ber. Ber. **39**, 4138 (1906); **41**, 1216, 4332 (1908); **45**, 58 (1912); **50**, 1422 (1917); **58**, 941 (1925); 59, 1046 (1926); Zeit Elektrochem. **18**, 471 (1912); 29, 221 (1923); **30**, 194 (1924); **31**, 171 (1925); Zeit. phys. Chem. **72**, 362 (1910); **86**, 624 (1914); und Clark, id. **62**, 367 (1908).
O. Howell und A. Jakson, Proc. Roy. Soc. **142**, 587 (1933).
Hückel, Ergebnisse exakt. Wiss. III, 199 (1924).
G. Joos, Ann. Phys. **81**, 1076 (1926); Phys. Zeit. **29**, 117 (1928). Joos und K. Schnetzler, Zeit. phys. Chem. **20**, 1 (1933).
Mukerji, Bhattacharya und Dhar, Jour. phys. Chem. **32**, 1834 (1928).
W. Nernst, Zeit. Elektrochem. **33**, 428 (1927).
F. Rawlins und Snow, Zeit. Kristallogr. etc. **83**, 41 (1932) (Cambridge).

6. Riech- und Geschmacksspektrum.

Die neueren Untersuchungen von Hornbostel[1]) u. and. über die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und der Geruchstärke (auch Riechhelligkeit genannt) haben ganz eigentümliche Regelmäßigkeiten ergeben, die vorläufig äußerlich viel Ähnlichkeiten mit optischen Eigenschaften besitzen. Je größer z. B. die Zahl der Kohlenstoffatome

[1]) Hornbostel, Forsch. u. Fortsch. **228**, 243 (1931); Michael, Bioch. Zeit. **255**, 354 (1932); Pflüg. Arch. **233**, 145 (1933).

in der Molekel ist, desto größer ist auch die Geruchhelligkeit; ebenso wirkt auch die Anhäufung von OH, CO_2, NO_3, C_2H_5-Gruppen. Bei Auflockerung der Molekel (labil oder aktiv machen) durch Einführung von $C=C$, $C \equiv C$, $C=O$, $O=N=O$ usw. wird die Helligkeit schwächer. In der Farbstoffchemie werden diese Gruppen als Chromophore bezeichnet, da sie die Absorption nach dem langwelligen Ende des Spektrums verschieben, also auxochrom wirken. Die anderen Gruppen, die bathochromen, die das Spektrum nach Ultraviolett verschieben, wirken geruchverstärkend. Deshalb sind die meisten starken Riechstoffe farblos, d. h. sie besitzen Absorption im Ultraviolett. Die Riechzone erstreckt sich etwa von 400 bis 200 mμ, selten über 400 mμ hinaus; d. h. es gibt sehr wenig Riechstoffe, die gelb oder orange gefärbt sind, und dabei ist ihr Geruch, wie man sagt, »dunkel«. Auch bei dem Süßgeschmack scheinen ähnliche Regeln zu bestehen, nur mit dem Unterschiede, daß dort das Geschmacksspektrum noch weiter nach Ultraviolett verschoben ist. Mit anderen Worten, von den drei chemischen Sinnesapparaten Auge, Nase und Mund reagiert das Auge am weitesten in dem langwelligen Teil des Spektrums bis 800 mμ, die Nase bis 400—300 mμ und der Mund bis etwa 300—200 mμ.

Diese Grenzen verschieben sich wiederum mit der Art des Organismus. Je niedriger der Organismus ist, desto mehr verschiebt sich die Empfindlichkeitszone in der Richtung zu Ultraviolett. Die Krebse und Bienen z. B. sind ultraviolettempfindlich. Bei manchen Menschen ist auch eine Verschiebung der Empfindlichkeitszone zu beobachten: einige sind weniger rotempfindlich, haben dafür aber größere Empfindlichkeit für Violett und sogar für den Anfang des Ultravioletts, andere sind stärker rotempfindlich.

Ähnliche Anomalien treten auch bei Geruchs- und Geschmacksempfindungen auf. Es ist zu vermuten, daß ähnliche Beziehungen auch bei den Narkotika existieren. Ein eingehendes weiteres Studium dieser interessanten Erscheinungen ist nur erwünscht.

IV.

Lichtabsorption und Lichtelektrizität.

1. Allgemeines.

Eine Lichtwelle im Äther kann ihre Energie einem (ruhenden oder bewegten) freien Elektron nicht direkt übertragen, weil ein freies Elektron Licht der gewöhnlichen Wellenlängen nicht absorbiert. Von A. Fleming[1]) wurde ein Versuch gemacht, eine gegenseitige Beeinflussung von Röntgenstrahlen und Kathodenstrahlen direkt experi-

[1]) A. Fleming, Proc. Phys. Soc. London, **44**, 281 (1932).

mentell nachzuweisen, aber mit negativem Erfolg. Ob das Gesagte auch für die kürzesten kosmischen Heßstrahlen gilt, die ganz an der Grenze des großen Spektrums der strahlenden Energie liegen, kann nur durch entsprechende Versuche nachgeprüft werden. So viel wir bisher wissen, ist also zur Absorption des Lichts die Anwesenheit von Materie nötig. Die Absorption ist gewissermaßen der Primärprozeß. Wie schon mehrfach erörtert (z. B. S. 112), kann die absorbierte Energie A in verschiedene andere Energiearten umgesetzt werden: in Wärme (der Betrag sei W), in Anregungsenergie E (Erhöhung der inneren Energie der Atome und Molekeln), in Lostrennungsarbeit L (Arbeit zur Lösung einzelner Elektronen aus ihrem Atomverband), Austrittsarbeit a (Arbeit, um losgelöste Elektronen unter Überwindung der Felder benachbarter Atome durch die Oberfläche des Körpers zu schaffen), in kinetische Energie der austretenden Photoelektronen $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$. Nach dem Energiesatz muß dann sein:

$$A = SJ(1 - e^{-i\nu c}) = W + E + L + a + \Sigma \tfrac{1}{2} mv^2.$$

Welcher Prozentsatz von A in die einzelnen Teilenergien umgewandelt wird, hängt von den Besonderheiten des Einzelfalls ab. Betrachten wir den photoelektrischen Prozeß, so interessiert uns vor allem die kinetische Energie der austretenden Elektronen, und wir können schreiben:

$$A = Q + \Sigma \tfrac{1}{2} mv^2,$$

wo Q die gesamte, nicht in kinetische Energie der Elektronen verwandelte Energie bedeutet. Wie die Erfahrung zeigt, wird für die kinetische Energie der freien Elektronen gewöhnlich etwa 0,1—0,01% der absorbierten Energie verbraucht, d. h. daß dieser Effekt als eine sehr schwache Sekundärerscheinung auftritt. Neuerdings konnte in besonders günstigen Fällen der Effekt bis 2—3% gesteigert werden. Jetzt ist es für uns wichtig zu erfahren, in welchem Verhältnis die Geschwindigkeit v der Elektronen zu der Frequenz ν des absorbierten Lichtes steht, und ob überhaupt irgendeine bestimmte Beziehung besteht. Die schönen grundlegenden Versuche von Lenard haben ergeben, daß diese Geschwindigkeit nicht der Intensität I_0 des absorbierten Lichtes, sondern seiner Frequenz ν proportional ist. Von der Intensität hängt nur die Zahl der frei gewordenen Elektronen ab.

Das Ergebnis der Lenardschen Versuche erklärt sich aus der Quantenvorstellung folgendermaßen. Es möge monochromatisches Licht der Frequenz ν auffallen. Wir betrachten nun einen einzelnen Elementarprozeß, der zur Auslösung eines Photoelektrons führt. Die absorbierte Energie beträgt ein Quant, also $h\nu$. Das Elektron muß zunächst eine gewisse Ablöse- und Austrittsarbeit leisten und erhält dann noch die

Geschwindigkeit v. Der Energiesatz verlangt daher

$$h\nu = q + \tfrac{1}{2}mv^2.$$

Die Größe q enthält einmal die eigentliche Ablöse- und Austrittsarbeit p, die das Elektron zu leisten hat, und zweitens den Energieverlust p', den das Elektron von seiner Ablösung bis zu seinem Austritt durch Zusammenstöße erleidet. Der erste Summand p hängt von den verschiedensten Faktoren ab, insbesondere von der chemischen Beschaffenheit und der Struktur des lichtabsorbierenden Stoffs, von der Oberflächenbeschaffenheit, von Verunreinigungen u. a. Wie bei vielen Wechselwirkungen zwischen Materie und Strahlung zeigt sich auch hier eine starke Selektivität. p' wird im allgemeinen um so größer, in je größerer Tiefe das Elektron ausgelöst wird. Wird $p' = 0$, so liefert die Formel die maximale Geschwindigkeit v_m: $\frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu - p$. Ist $h\nu$ sehr groß gegen p, so wird nahezu $\frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu$. Diese Beziehung tritt bei hoher Frequenz (Röntgenstrahlen) besonders deutlich hervor. Im allgemeinen ist $p' > 0$, und dann haben die Photoelektronen Geschwindigkeiten, die zwischen 0 und v_m liegen; ein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ist noch nicht bekannt.

Da der Effekt mit der kinetischen Energie der Moleküle nicht zusammenhängt, muß er auch von der Temperatur dementsprechend sehr wenig abhängig sein. Versuche von Suhrmann und Schallamach[1]), die bis zur Temperatur von flüssigem Wasserstoff gehen, beweisen das auf das beste.

Der Temperaturkoeffizient der lichtelektrischen Prozesse ist praktisch gleich Eins. Wo sich ein größerer Wert ergibt, da kann man nachweisen, daß es sich um sekundäre chemische Umsetzungen handelt, die ihrerseits den photoelektrischen Effekt beeinflussen.

Man muß sich stets dessen bewußt bleiben, daß die oben benutzte einfache Quantenvorstellung über den komplizierten Mechanismus der Lichtabsorption keinerlei Annahmen oder Aussagen macht.

Die Versuche ergeben, daß die Zahl der austretenden Photoelektronen der Lichtintensität proportional ist. Da entsteht wieder dieselbe Frage wie bei der Lichtabsorption, nämlich, ob hier nicht eine obere Grenze der Lichtmenge existiert, die vom Körper aufgenommen werden kann, und ob dementsprechend auch der lichtelektrische Effekt bei sehr großen Lichtintensitäten einem Grenzwerte zustrebt. Darüber fehlen uns alle experimentellen Angaben.

Aus der Formel $\frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu - p$ ergibt sich, daß $h\nu$ eine gewisse Mindestgröße haben muß, wenn Elektronen austreten sollen. Die Wellenlänge muß also unterhalb einer langwelligen Grenze liegen. Diese ist für den entsprechenden Körper, d. h. für seine innere Struktur

[1]) R. Suhrmann und Schallamach, Zeit. Phys. **91**, 775 (1934).

charakteristisch. Sie muß aber deshalb auch von allen möglichen Verunreinigungen stark abhängig sein, was in der Tat auch zutrifft.

Neben dem »äußeren« Photoeffekt, bei dem die Elektronen aus dem Körper austreten und als Photoelektronen-Strom gemessen werden, und der nach seinem Entdecker »Hallwachs-Effekt« genannt wird, gibt es noch einen »inneren« Effekt. Dieser rührt von den losgetrennten Elektronen her, die im Inneren des Körpers verbleiben und sich durch die vergrößerte Leitfähigkeit bemerkbar machen. Er ist mit der Struktur des Körpers eng verknüpft und interessiert uns daher vom photochemischen Standpunkt aus am meisten.

Pocchetino[1]) hat den Hallwachseffekt an einer großen Reihe organischer Körper gemessen und gefunden, daß einen starken Effekt nur die Verbindungen mit dem Benzolring ergeben. Je mehr Ringe sich in einer Molekel befinden, desto stärker ist die lichtelektrische Wirkung. Durch Substitution verschiedener Radikale wird der Effekt auf verschiedene Weise beeinflußt, d. h. vergrößert oder geschwächt. Die Farbstoffe ergeben einen besonders hohen Effekt. Mit anderen Worten: der lichtelektrische Effekt ist ebenso eine konstitutive Eigenschaft wie die Fluoreszenz, weil er eine Folgeerscheinung der Lichtabsorption ist, die einen ausgeprägt konstitutiven Charakter besitzt.

Um die kinetische Energie der Elektronen zu bestimmen, muß man ihre Geschwindigkeit messen. Das kann nach verschiedenen Methoden geschehen. Man kann z. B. die Ablenkung feststellen, die die Elektronen durch ein bekanntes elektrisches oder magnetisches Feld erfahren. Am einfachsten ist es meist, wenn man die Elektronen im höchsten Vakuum von der bestrahlten Platte zu einer gegenübergestellten laufen läßt. Erzeugt man nun zwischen den Platten ein die Elektronen verzögerndes elektrisches Feld, so daß der Potentialunterschied zwischen den Platten V Volt beträgt, so büßen die Elektronen an Geschwindigkeit ein. Ist das Feld so groß, daß gerade $eV = \frac{1}{2} m v^2$ ist (e ist die Ladung des Elektrons), so erreichen die Elektronen die zweite Platte nicht mehr, sondern kehren auf einer Parabel zur ersten Platte zurück, der Strom hört auf. Man kann daher durch diese Spannung V die kinetische Energie des Elektrons charakterisieren. Man hat sich nun in der Tat daran gewöhnt, die Energie oder auch die Geschwindigkeit des Elektrons in »e-Volt« anzugeben. Das bedeutet Folgendes. Die Ladung des Elektrons ist $e = 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb. Daher ist, wenn V in Volt gemessen wird, die Energie eines durch die Spannung V gerade zurückgehaltenen Elektrons $eV = 1{,}59 \cdot 10^{-19}\, V$ Wattsec $= 1{,}59^{-12} \cdot V$ Erg $= 0{,}38 \cdot 10^{-19} \cdot V$ cal. Die zugehörige Geschwindigkeit des Elektrons wird,

[1]) Pocchetino, Nuovo Cimento **11**, 213 (1934).

da seine Masse $m = 9 \cdot 10^{-28}$ gr beträgt,

$$v = \sqrt{\frac{2\,eV}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-14}\,V}{0{,}09 \cdot 10^{-26}}} = 5{,}9 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{V}\ \text{cm/sec.}$$

Für $V = 1$ Volt wird z. B. $v = 590$ km/sec.

Stellen wir uns nun ein Photoelektron vor, für das wir die Austrittsarbeit vernachlässigen können ($p = O$), und das durch die Spannung V gerade zurückgehalten wird; so ist seine Energie

$$E = \tfrac{1}{2}\,m v^2 = eV = h\nu.$$

Hieraus und aus $\lambda\nu = c$ folgt z. B.

$eV = h\nu = hc/\lambda$ oder $V \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-12}\ \text{erg} = 6{,}54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}/\lambda\ \text{erg};$

$$V = \frac{1{,}233 \cdot 10^{-4}}{\lambda}\ \text{Volt, wo } \lambda \text{ in cm zu messen ist.}$$

In der folgenden Tabelle 10 enthalten die drei ersten Spalten Wellenlänge λ, Schwingungszahl ν und Wellenzahl $1/\lambda$ der absorbierten Strahlung, die beiden nächsten die Energie eines von einem Quant dieser Strahlung erzeugten Photoelektrons (nach der angegebenen Formel, also unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit berechnet), und zwar in Elektronenvolt und in Erg; die 5. Spalte gibt das Verhältnis der bei einem solchen Elementarprozeß frei gemachten elektrischen Ladung e zu der dabei absorbierten Energie $h\nu$ an, also

$$e/h\nu = 1{,}59 \cdot 10^{-19}/0{,}38 \cdot 10^{-19} \cdot V = 4{,}19/V\ \text{Coulomb/cal.}$$

In der letzten Spalte endlich steht die Energie eines Mols Elektronen, also von $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Elektronen; sie beträgt

$$6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}38 \cdot 10^{-19} \cdot V\ \text{cal} = 23000 \cdot V\ \text{cal} = 23 \cdot V\ \text{Cal}$$

(große Kalorien, abgerundet, nach Tabellen der Versuchst. berechnet).

Tabelle 10.

Absorbierte Strahlung			Energie eines Elektrons $h\nu$		$e/h\nu$	Energie eines Mols Elektronen
Wellenzahl $1/\lambda$ in cm^{-1}	Frequenz ν in $10^{15}.sec^{-1}$	Wellenlänge λ in $m\mu$	in e-Volt (Elektronen-Volt)	in Erg	(Coul/cal)	in Kcal/Mol.
3330	0,10	3000	0,41	0,65	10,2	10,0
5000	0,15	2000	0,615	0,98	6,8	15,0
8110	0,24	1233	1,00	1,59	4,19	23,0
10000	0,30	1000	1,23	1,96	3,4	30,0
12500	0,375	800	1,54	2,45	2,7	37,5
16700	0,50	600	2,057	3,27	2,04	50
25000	0,75	400	3,08	4,90	1,36	75
50000	1,50	200	6,16	9,82	0,68	150
66700	2,00	150	8,23	13,1	0,51	200

In der Tabelle 11 sind zur Illustration der herrschenden Verhältnisse die Lostrennungsenergien der wichtigsten Atome und einer Reihe von einfachen Verbindungen angeführt.

Tabelle 11.
Zusammenstellung der Werte für die Ionisierungsenergie verschiedener Atome und einiger Moleküle in Kalorien und *e*-Volt, auf ein Grammol oder Grammatom bezogen. 1 *e*-Volt ist gleich 23000 cal/Mol = 23 K cal/Mol (S. Tab. 10).

Substanz	Lostrennungsenergie in		Substanz	Lostrennungsenergie in	
	e-Volt	Kcal/Mol.		*e*-Volt	Kcal/Mol.
H	13,539	311	Kr	(13,3)	306
Li	5,360	123	X	(11.5)	265
Na	5,116	117	Cu	7,691	177
K	4.321	99,4	Ag	7,542	173
Rb	4,160	96,7	Au	9,25	213
Cs	3,870	89,0	Cd	8,96	206
Mg	7,61	175	Hg	10,39	239
Ca	6,09	140	Ga	5,97	137
Sr	5,67	132	In	5,76	132
Ba	5,19	119	Tl	6,08	140
B	(8)	184	H_2	(15.19)	350
Al	5,96	137	N_2	(16.5)	380
Pb	7,39	170	O_2	(13,0)	299
P	10,3	237	Cl_2	(13.2)	304
As	11,5	265	Br_2	(12,8)	294
Sb	8,5	195	J_2	(10,0)	230
Bi	8,0	184	CO	(14)	322
O	13,56	312	CO_2	(14,3)	329
S	10,31	237	H_2O	(13,2)	304
He	24,5	564	H_2S	(10,4)	239
Ne	21,17	487	NH_3	(11,1)	255
Ar	15,70	361	NO	(9,4)	216
			Zn	9,35	215

Die in Klammern angegebenen Werte sind nicht genau, weil sie nach Elektronenstoßverfahren erhalten sind.

Was für Erscheinungen müssen nach der photoelektrischen Lichteinwirkung auftreten? Der erste primäre Effekt besteht in der Lostrennung, d. h. Bildung der frei beweglichen Elektronen im Körper. Dieser Effekt bewirkt eine erhöhte Leitfähigkeit. Man bezeichnet ihn als den »inneren« photoelektrischen Effekt. Seine Größe wird durch die Leitfähigkeit, d. h. die Zahl der leitenden Elektronen charakterisiert und mit der absorbierten Energie der einwirkenden Wellenlänge in Verbindung gebracht. In anderen Fällen treten die gebildeten

freien Elektronen nach außen durch die Oberfläche als ein Strom negativer Elektrizitätsteilchen und laden dadurch den Körper positiv auf. Die sich immer vergrößernde positive Ladung hemmt schließlich das Austreten der Elektronen. Verbindet man umgekehrt den Körper mit dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie, so erhält man den sogenannten photoelektrischen Strom des »äußeren« photoelektrischen Effektes, dessen Stärke uns die Zahl der gebildeten freien Elektronen ergibt, die wiederum mit der absorbierten Energie des eindringenden monochromatischen Lichtes in Verbindung gebracht werden kann. In den Gebieten des äußersten Ultravioletts steigt die Absorption meistens stark zu den kürzeren Wellen hin, wobei wir das Maximum, das noch viel weiter liegt, nicht erreichen. Aus diesem Grunde steigt auch die Kurve des photoelektrischen Stromes ständig in einer Richtung. Diese Form des Effektes hat man unberechtigterweise als den »normalen« Photoeffekt bezeichnet. Im Gebiete der längeren Wellen treten stark ausgeprägt die Maxima der Absorption in den Vordergrund; der Effekt hängt stark von der Wellenlänge ab; diese Änderung beschränkt sich auf ein bestimmtes Gebiet mit einem oder mehreren Maxima der Wirkung, und man bezeichnet diesen Fall als den »selektiven« äußeren photoelektrischen Effekt. Es ist klar, daß eine derartige Einteilung in »normale« und »selektive« Gebiete auch für den inneren Effekt gilt. Nur muß man berücksichtigen, daß diese Einteilung sich historisch herausgebildet hat, daß aber das alles nur Spezialfälle eines und desselben Primärvorgangs der Lichtabsorption sind. Deshalb ist diese Einteilung nicht mehr rationell. Wir wollen aber der historischen Entwicklung Rechnung tragen und sie vorläufig beibehalten.

Der selektive Effekt tritt bei längeren Wellen am Anfang der Absorptionsstreifen auf, der sogenannte normale meist im äußersten Ultraviolett, wo man nur den zum Maximum aufsteigenden Teil der Kurve mißt und weiter, infolge der technischen Schwierigkeit des Messens unter 200 mμ, die Messungen nicht durchführt. Würde man weiter im Ultraviolett messen, so würde sich zuerst ein Maximum und dann ein Abfall, d. h. eine Selektivität, ergeben.

2. Spezialfälle.

a) Lichtelektrische Erscheinungen in dünnen Metallfolien.

Die Lichtabschwächung folgt dem Beerschen Gesetz (S. 119):

$$J_p = J\,10^{-\varepsilon pc} = J\,e^{-ipc};$$

die Schichtdicke p ist hier sehr klein, etwa 300 mμ bis 1—10 mμ; i oder ε sind dagegen sehr groß, so daß das Produkt ipc oder εcp, d. h. die Lichtabschwächung, von derselben Größenordnung ist wie bei

mittelstark absorbierenden Lösungen von einigen Zentimetern Schichtdicke oder bei Gasschichten von vielen Metern. Kennt man die Zahl c der Mole, die sich in der Volumeinheit dieser dünnen Metallschicht befinden, so kann man ε oder i in ihren molaren oder molekularen Werten angeben. Die Metallfolien beginnen schon von etwa 300 mμ Schichtdicke das Licht durchzulassen; dickere Schichten ergeben nur die metallische Reflexion. Wenn A das absorbierte, D das durchgelassene und R das reflektierte Licht bedeuten, in Prozenten ausgedrückt, so ist: $A + D + R = 100$. Die Gesamtzahl der gebildeten Elektronen wird proportional der in der Schichtdicke p absorbierten Energie, also $A = KJ\,[1 - e^{-ipc}]$ sein, aber diese Formel könnten wir nur dann anwenden, wenn eine Durchmischung des Mediums während der Belichtung stattgefunden hätte, wie es z. B. bei Lösungen und Gasgemischen gewöhnlich der Fall ist. Hier wird Schicht für Schicht eine andere, immer abnehmende Zahl von Elektronen gebildet, und so entsteht eine inhomogene Verteilung der Elektronenkonzentration entsprechend der inhomogenen Lichtintensitätsverteilung nach der Formel

$$J_p = Je^{-ipc}.$$

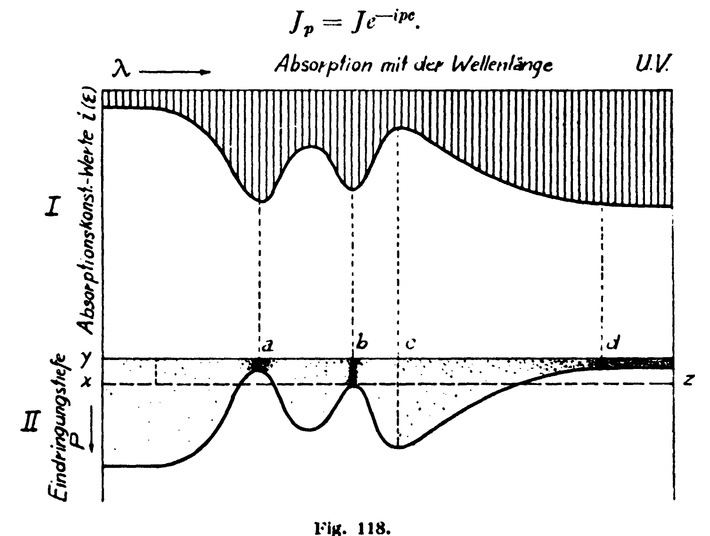


Fig. 118.

Schematische Darstellung der Absorptionsverhältnisse.

I = zeigt die Veränderung der Absorptionskonstante mit der Wellenlänge an.
II = gibt die Tiefe des Eindringens und die Konzentrierung des Lichtes mit der Schichtdicke p an; II stellt ein reziprokes Bild von I dar.
x — y = ist ein Lamellenausschnitt aus dem Körper; die verschiedenen Dichtigkeiten des absorbierten Lichtes je nach der Absorptionsstärke treten klar hervor. a, b, d sind die Stellen der starken Absorption und c der schwachen.

In der Fig. 118 sind die Verhältnisse graphisch veranschaulicht. Hinzu kommt noch der Umstand, daß die Elektronen teilweise nach beiden

Seiten aus der Oberfläche austreten und den äußeren photoelektrischen Effekt nach beiden Seiten ergeben, den wir auch von beiden Seiten messen können. Zugleich geben sie auch den inneren photoelektrischen Effekt, der sich in der Vergrößerung der Leitfähigkeit zeigt.

Das Heraustreten der Elektronen normal zur Oberfläche muß um so schwieriger vor sich gehen, aus je größerer Tiefe sie kommen. Die Abnahme mit der Tiefe folgt dem Exponentialgesetze. Nehmen wir in der dünnen Schicht von der Schichtdicke p eine Stelle x, so wird die Zahl der Elektronen, die aus dieser Stelle zur Oberfläche normal gelangt, gleich

$$F_x = e^{-\beta x}$$

sein, wo β der Absorptionskoeffizient für Elektronen ist. An der Stelle x herrscht die Intensität J_x bei der einfallenden Lichtintensität J, die gleich

$$J_x = J e^{-icx}$$

ist. Wird mit n die Anzahl der Elektronen bezeichnet, die in der Zeit- und Volumeneinheit durch die Intensitätseinheit erzeugt wird, so wird die Zahl der in der Schichtdicke dx gebildeten Elektronen bei der Oberfläche S der Metallfolie gleich

$$nSJe^{-icx}dx$$

sein. Da $F_x = e^{-\beta x}$ die Wahrscheinlichkeit für den Austritt der Elektronen bedeutet, so ist die Zahl der Elektronen, die nach den beiden diametral entgegengesetzten Richtungen austreten:

$$d\underset{\rightarrow}{N} = \frac{nS}{2} J e^{-x\beta} e^{-icx} dx \quad \text{und} \quad d\underset{\leftarrow}{N} = \frac{nS}{2} J e^{-\beta(p-x)} e^{-icx} dx .$$

Zur experimentellen Prüfung müßte an dünnen Metallfolien Reflexion, Durchgang und Absorption des Lichtes und der photoelektrische Effekt gemessen werden. Dazu braucht man dünne Folien von gleichmäßiger Schichtdicke, die nach Wunsch variiert werden kann. Die Technik der Herstellung der Metallfolien ist heutzutage schon weit vorgeschritten [1]). Gewöhnlich wird eine dünne Metallhaut durch elektrisches Zerstäuben, durch Verdampfen im Vakuum oder durch Elektrolyse auf eine leicht lösbare Unterlage, wie Steinsalz, Azetylzellulose usw. hergestellt und die Unterlage dann vorsichtig aufgelöst. Diese Metallhaut kann weiter durch Elektrolyse, chemische Zersetzung (z. B. Platin mit CO behandelt, wodurch sich das flüchtige Carbonyl bildet) oder Zerstäubung sukzessiv dünner gemacht werden, und so konnte Schulze [2]) gleichmäßige Häutchen von 300 bis 2 mμ Schichtdicke

[1]) J. Plotnikow, Photochem. Arbeitsmethoden. Abderhald. Handb., Heft 323 (1930).

[2]) R. Schulze, Phys. Zeit. **34**, 25, 381 (1933) (mit einer Zusammenstellung der gesamten Literatur über diese Frage).

ohne Löcher oder irgendwelche anderen Inhomogeneitäten herstellen und mit ihnen eine Serie schöner Messungen ausführen, von denen hier einige Beispiele kurz wiedergegeben seien:

Tabelle 12.

Die optischen Verhältnisse bei der Goldfolie.

($\lambda = 492$ mμ.)

p in mμ	D	A	R
2	91,6	8,07	0,35
10	59,9	33,5	6,59
20	33,8	48,3	17,9
30	19,3	52,0	28,0
40	11,0	52,5	37,0
70	3,5	51,3	46,2
100	0,6	52,2	47,2

In der Tabelle 12 bedeuten p die Schichtdicke der Goldfolie in mμ, D das durchgelassene, A das absorbierte und R das reflektierte Licht

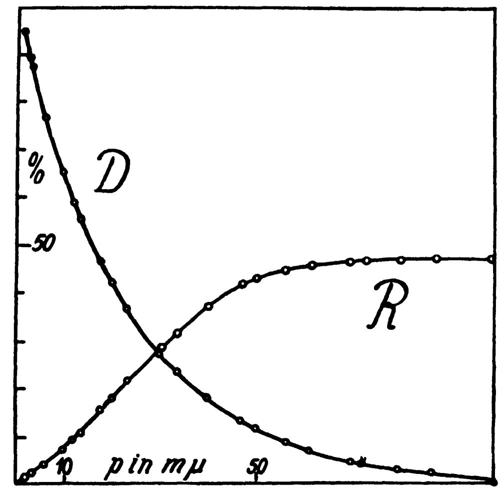


Fig. 119. Lichtdurchgang durch Goldfolie (D durchgelassenes, R reflektiertes Licht).

in %. In der Fig. 119 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. Die Messungen wurden mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 492$ mμ ausgeführt. Interessant ist es, wie bei größeren Schichtdicken die Absorption und Reflexion fast gleich stark sind, d. h. daß von dem normalen Goldspiegel nur etwa 50% reflektiert werden.

Die Extinktionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen sind

in der Tabelle 13 zusammengestellt. Der Wert der Konstante β der Elektronenabsorption hat sich gleich 0,32 ergeben.

Tabelle 13.
Lichtabsorption bei Goldfolien.

λ in $m\mu$	ε	λ in $m\mu$	ε
623	3,04	334	1,62
577	2,66	313	1,45
546	2,28	302	1,36
492	1,86	289	1,30
436	1,78	265	1,24
407	1,80	254	1,16
365	1,78	248	1,08

Bei der allmählichen Veränderung (Vergrößerung) der Schichtdicke der Folie erfolgt ein Farbenumschlag von Rot zu Blau. Es gibt eine bestimmte (kritische) Dicke, wo der Farbenumschlag stattfindet. An dieser Stelle findet auch ein Umschlag im Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit statt. Er wird durch Auftreten der Lockerung in dem Gefüge der Metallmoleküle erklärt, wodurch ein Tyndalleffekt auftritt.

Ähnliche Untersuchungen wurden von H. Murmann[1]) an Silberfolien angestellt, die eine Abhängigkeit der Absorptionskonstante von der Schichtdicke ergaben. Den beiden Arbeiten sind zahlreiche Literaturangaben über diesen Gegenstand sowie die genaue Beschreibung der Herstellung der dünnen Metallfolien beigefügt.

Von Schulze wurde weiter experimentell bewiesen, daß bei dünnen Metallfolien auch ein »innerer« lichtelektrischer Effekt vorhanden ist, den man ebenfalls messend verfolgen kann. Bei dickeren Metallschichten wird die Messung infolge des zu kleinen Ohmschen Widerstands sehr erschwert, weshalb dieser Effekt an Metallen bisher auch nicht nachgewiesen wurde. Da die lichtelektrischen Erscheinungen von der Absorption abhängen und ihr Beginn mit dem Beginn des Streifens der photochemischen Absorption zusammenfällt, und da der letztere eine Funktion der chemischen Struktur ist, so muß auch der lichtelektrische Effekt mit dem Chemismus auf engste verbunden sein. Die einfachsten Verhältnisse sind natürlich bei den Elementen zu erwarten, wo eine Abhängigkeit von der Periodizität nach dem Mendelejeffschen System existieren muß. Schulze[2]) hat diese Frage einer Untersuchung unterworfen und eine Abhängigkeit auch gefunden.

[1]) H. Murmann, Z. f. Phys. **80**, 161 (1933).
[2]) R. Schulze, Z. Phys. **92**, 212 (1934).

b) Gas- und Dampfzustand.

Am besten sind die lichtelektrischen Effekte am Dampf der leicht verdampfbaren Metalle, wie K, Na, Ca, Rb, Hg usw. untersucht worden. Eigentlich handelt es sich hier in erster Linie um einen photochemischen primären Vorgang und erst in zweiter Linie um einen lichtelektrischen. Das Metallatom Me wird nämlich durch das absorbierte Licht angeregt, d. h. es empfängt Energie und wird energiereicher, d. h. aktiver. Dieses angeregte Atom Me bildet beim Zusammenstoß mit einem nicht angeregten ein Molekül des Metalls Me_2 im ionisierten Zustande und ein Elektron e nach der Gleichung $Me + h\nu = Me^*$, $Me^* + Me = Me_2^{\cdot} + e$. Diese beiden elektrischen Individuen bedingen die elektrische Leitfähigkeit. Auf diese Weise wurde die Existenz der Moleküle K_2, Na_2, Hg_2, He_2 usw. nachgewiesen. Sie bilden sich in sehr geringer Zahl und zerfallen leicht wieder. Diese Molekülbildungen (ähnlich dem H_2-Molekül des Wasserstoffs) unter dem Einflusse des Lichtes stellen uns die einfachste Form der photochemischen Reaktionen dar, und ihr Studium ist deshalb von theoretischem Interesse. Andererseits sind die Absorptionsverhältnisse des Lichtes bei den Metalldämpfen auch relativ einfach und meistens quantitativ faßbar, so daß hier demzufolge auch der innere Mechanismus der Prozesse am klarsten hervortritt und dem Studium am zugänglichsten ist. Erläutern wir

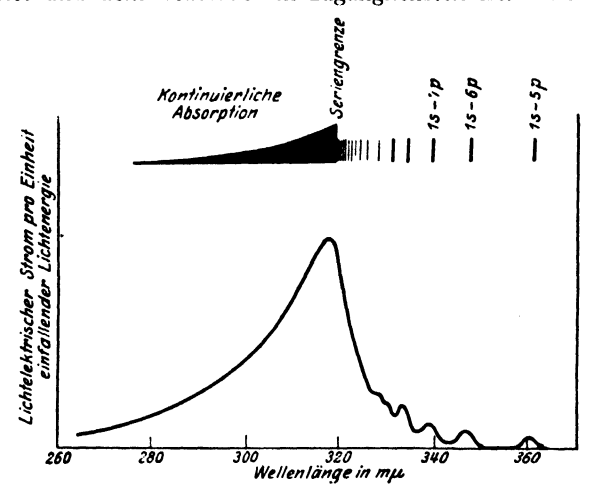


Fig. 120. Cäsiumdampf.

das an dem Beispiele des Cäsiumdampfs. In der Fig. 120 sind die lichtelektrische Kurve und das Absorptionsdiagramm abgebildet. Man sieht deutlich, wie in dem Gebiet der kontinuierlichen Absorption mit dem Anwachsen derselben auch der lichtelektrische Strom bis zur Serien-

grenze wächst, von wo er wiederum fällt und nur da auftritt, wo eine Serienlinie absorbiert wird[1]). Es wäre erwünscht, die Quantenausbeute dieser Prozesse experimentell einwandfrei zu bestimmen.

c) Der innere lichtelektrische Effekt.
(Feste Körper, selektiver Effekt, Zinkblende ZnS.)

Die Anordnung zur Messung ist aus der Fig. 121 ersichtlich. Die Belichtung kann von oben (Querfeld) oder auch längs der Strom-

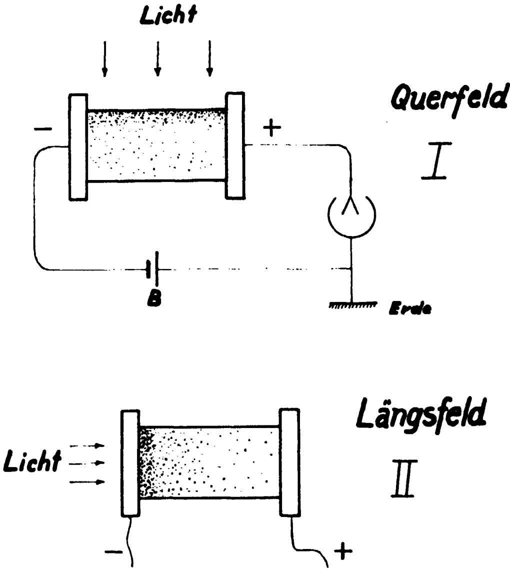


Fig. 121. Messung des inneren lichtelektrischen Effekts.

richtung (Längsfeld), falls die Elektroden halbdurchlässig für Licht sind, geschehen. Die belichteten Objekte können Isolatoren oder auch Halbleiter sein. Im letzten Falle hat man noch den Dunkelstrom. Unter der Einwirkung des Lichtes entstehen die Primärelektronen trägheitslos, und sie ergeben uns den lichtelektrischen »Primärstrom«. Sie können ihrerseits unter Umständen auch andere Effekte hervorrufen, z. B. elektrolytische Stromleitung usw., und so Anlaß zum Entstehen von Sekundärströmen aller Art geben. Es gehört zur besonderen Kunst des Experimentierens, den Primärstrom von allen, so könnte man sagen, elektrischen Verunreinigungen zu isolieren und zu messen. Nur für

[1]) Vergl. J. Kunz, Ionis. Cs-Dampf, Phil. Mag. **17**, 483 (1934); Visser und van Heel, RbJ-Dampf, Zeit. Phys. **86**, 694 (1933); Manobar Desai, Schmidt-Ott über dasselbe Thema, Zeit. Phys. **85**, 364 (1933).

diesen Primärstrom gelten alle unsere theoretischen Schlußfolgerungen, die in den vorigen Kapiteln aus dem Lichtabsorptionsgesetz als Vorstufe des Effektes gezogen wurden. Mit dem Anwachsen der Batteriespannung muß der lichtelektrische Strom auch wachsen und einem Grenzwert, dem sogenannten Sättigungsstrom, zustreben. Alle diese Verhältnisse lassen sich durch die Messungen an Zinkblende sehr gut illustrieren. In der Fig. 122 sind die Meßresultate graphisch dargestellt. Die Absorptionskoeffizienten sind verschieden, für die Wellenlänge 334 mμ hat er einen großen und für 436 mμ einen kleinen Wert. Da aber die Intensitäten so gewählt sind, daß die absorbierten Energien in beiden Fällen dieselben sind, so wird auch der lichtelektrische Strom derselbe sein und in beiden Fällen in gleicher Weise mit der Spannung wachsen. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, fallen auch tatsächlich die Werte für beide Wellenlängen zusammen. Die Kurve gibt auch einen Einblick in die Größenordnung der lichtelektrischen Ströme und der üblichen Spannungen der Batterie. In diesem Falle haben wir nur die photoaktive Zone vor uns und deshalb auch solche einfachen, klaren Beziehungen. Der Strom ändert sich proportional der Lichtintensität und ist von der Temperatur abhängig. Stellen wir uns vor, daß das Molekül nach der Elektronenabgabe eine chemische Veränderung erleidet, so würde diese Veränderung ebenfalls proportional der absorbierten Lichtenergie verlaufen, und wir hätten vor uns eine photochemische Reaktion in ihrem einfachsten, sozusagen primitiven Grenzfall.

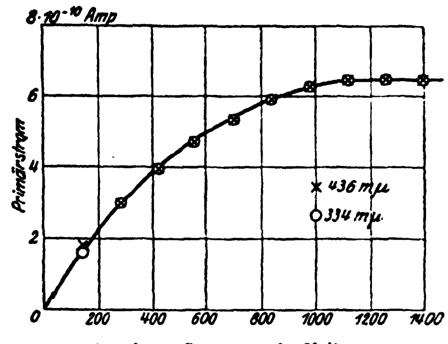


Fig. 122. Sättigungsstromkurve für die absorbierten Linien 436 mμ und 334 mμ bei Zn-Blende.

Ähnliche Effekte der Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Belichtung zeigen noch Se, Te, Ag_2S, Sb_2S_3, AgCl, AgBr, AgJ, CuJ, S, Ag_2S, Schellack, Naphthalin, Ph_4, J_2, $HgCl_2$, HgJ_2, HgS, Zinnober, Cu_2O, Bi_2S_3, MoS_2, CdS, Diamant, ZnS (Zinkblende) und viele andere Körper. Geringste Verunreinigungen, die bei Naturkristallen immer vorhanden sind, üben einen starken Einfluß in bezug auf Ausbeute, spektrale Verteilung, Temperaturabhängigkeit aus.

d) Gefärbtes Steinsalz.

Besitzt ein Körper außer der photoaktiven Zone, in der die Elektronen abgespalten werden, noch andere Absorptionsstellen, wo die Lichtenergie in Wärme oder in andere Energieformen umgewandelt wird,

und lagern sich die beiden Absorptionen übereinander, so wird man nicht in dem ganzen Gebiete der Absorption den lichtelektrischen Effekt erhalten, sondern nur in bestimmten Teilen mit einem oder mehreren Maxima; und wenn wir die andere Absorption (bezeichnen wir sie schlechtweg als thermische Absorption) nicht abziehen, so werden wir auch keine Proportionalität zwischen der absorbierten Lichtenergie und dem photoelektrischen Effekt, d. h. eine scheinbare Abweichung von diesem energetischen Gesetze erhalten, das immer stimmen muß, falls alle Störungen und Nebenprozesse richtig eliminiert werden. Als ein Beispiel für diesen Fall kann das gefärbte Steinsalz dienen. Bekanntlich kann man reine Kristalle von NaCl durch Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, Radiumstrahlen, ultraviolette Strahlen, Elektrolyse, chemische Einwirkungen usw. färben. Die Färbung beruht darauf, daß die Gitterionen Na^+ und Cl^- neutralisiert werden, d. h. daß das Elektron vom Chlor zum Na-Ion überspringt, und wir erhalten met. Natrium und freies Chlor, das an der Oberfläche entweicht. Natrium scheidet sich in kolloidaler Form aus; je kleiner die Mizellen sind, desto blauer ist das Salz gefärbt. Erwirken wir eine Koagulation dieser feinen Teilchen zu gröberen, sei es durch Erwärmen oder starken Druck von etwa 20000 Atmosphären, so schlägt die Farbe in Gelb um. Es ist klar, daß die Farbe, d. h. das Absorptionsspektrum in diesem Falle aus zwei Summanden besteht, aus der eigenen Absorption von Na und der Farbe der feinen Teilchen, die mit der Teilchengröße sich ändert. Die erste muß den lichtelektrischen Effekt geben, die zweite nicht. Das gelbe muß einen Effekt, der dem einer reinen Natrium-Metalloberfläche weitgehend ähnlich sein muß, ergeben. Wir wollen nun sehen, ob unsere Schlußfolgerungen mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen.

In der Fig. 124 ist die Änderung der Absorption und des lichtelektrischen Effekts mit der Wellenlänge für blaues NaCl angegeben. Man sieht keine Übereinstimmung, sondern einen typischen selektiven Effekt mit dem Maximum bei etwa 360 mμ und einer Ausdehnung von 250 bis 650 mμ, der übrige Teil stellt eine thermische Absorption dar. Das gelbe Steinsalz, das heißt, das mit größeren Kolloidteilchen, wo die spezifische Kolloidfärbung schon verschwunden ist, ergibt uns eine volle Übereinstimmung der Absorptionskurve mit dem photoelektrischen Strom. Die mit Röntgenlicht angefärbten Kristalle ergeben uns dagegen die Kurve Fig. 125. Somit sind unsere Schlußfolgerungen vollauf bestätigt. Außer NaCl ergeben ähnliche Färbungen auch KCl, SiO_2, Diamant usw. KCl-Schmelze, durch KNO_3 verunreinigt, ergibt Färbung sogar im Sonnenlichte (Lüpke). In der Natur sind die Salze außerdem noch durch kolloidale Beimengungen anderer Schwermetalle gefärbt; alle diese Verunreinigungen ergeben ihren eigenen selektiven Effekt. Daraus ist zu ersehen, wie schwer es ist, an diesen Substanzen einwand-

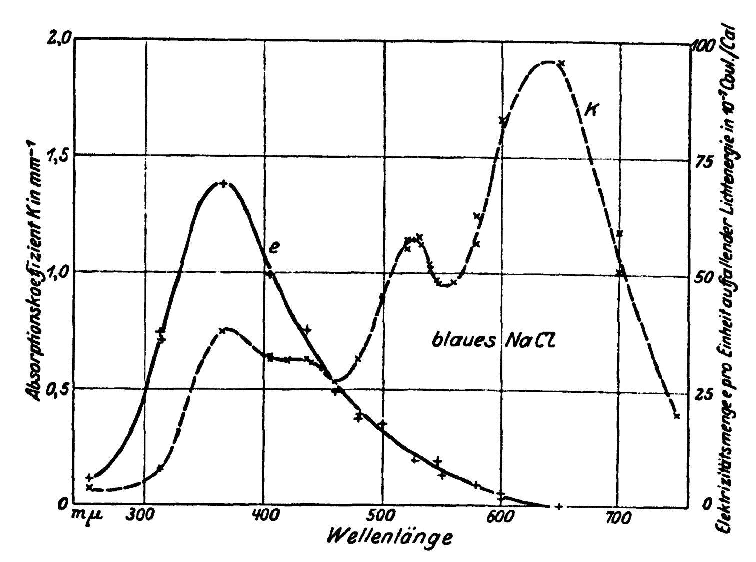


Fig. 124. Lichtabsorption und lichtelektrischer Effekt beim blauen NaCl.

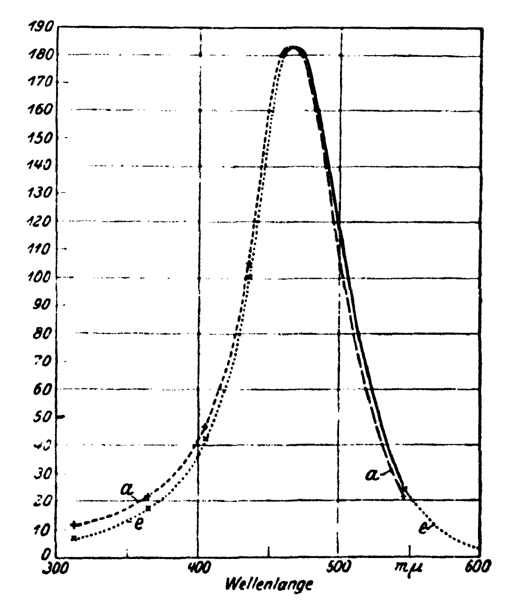


Fig. 125. a = absorbierte Lichtmenge, e = photoelektrischer Primärstrom bei Steinsalz, das vorher durch Röntgenlicht gelb angefärbt wurde.

freie Messungen anzustellen, und weshalb in der Literatur so viel Unstimmigkeiten sich ergeben haben, bis man es verstanden hat, die Erscheinungen richtig zu deuten. Die Färbung der Naturkristalle von Steinsalz ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch radioaktive Strahlung hervorgerufen. Als Strahlungsquellen dienen nicht nur die stark radioaktiven Elemente Ra, Th, sondern auch die schwachen, wie K, Rb usw., die immer in Salzlagern als Verunreinigung vorhanden sind.

Im Gebiete der äußersten ultravioletten und γ-Strahlen, die von Steinsalz und anderen Salzen absorbiert werden, entsteht auch der lichtelektrische Effekt, und zwar der sogenannte normale (s. S. 152). Durch diese Strahlen bildet sich kolloidales Metall, das wiederum einen lichtelektrischen Effekt im sichtbaren Teile des Spektrums ergibt. Man könnte sagen, daß durch die Bestrahlung oder das Hinzufügen von kolloidalem Metall das Salz für den sichtbaren Teil photoelektrisch sensibilisiert wird. Dieser Fall ist zugleich als ein Beispiel für einen allereinfachsten photochemischen Prozeß anzusehen. In diesem allereinfachsten und primitiven photochemischen Vorgang müssen sich auch alle anderen charakteristischen Eigenschaften der Lichtreaktionen, wenn auch in abgeschwächtem Maße, widerspiegeln.

Nicht nur die photochemischen Vorgänge werden durch die gleichzeitige Einwirkung verschiedener Wellenlängen beeinflußt (s. dar. S. 289, Teil III), sondern auch die photoelektrischen Effekte, wie es E. Marx [1]) gezeigt hat. Er hat das Aufladepotential bei Kalium- und Natriumphotozellen bei verschiedenem monochromatischem Licht gemessen und gefunden, daß, wenn die Zelle, die von der Frequenz ν_1 photoelektrisch angeregt ist, noch mit Licht kleinerer Frequenz ν_2, d. h. längerer Welle, belichtet wird, das Aufladepotential fällt. Er hat dazu auch eine empirische Formel gegeben, die folgendermaßen lautet:

$$R = c\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \cdot \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right) (\nu_1 - \nu_2) \frac{h}{e},$$

wo R die Abnahme des Aufladepotentials, $\frac{n_2}{n_1}$ das Intensitätsverhältnis der beiden wirkenden Komponenten bedeuten.

Über die photoelektrische innere Leitfähigkeit bei den Flüssigkeiten sind sozusagen fast keine nennenswerten Untersuchungen vorhanden. Man könnte hier nur die Arbeit von Vollmer (1913) erwähnen, der eine etwa tausendfache Vergrößerung der Dunkelleitfähigkeit bei Belichtung von Anthrazen, Phenanthren, Stilben und ähnlichen in Hexan konstatierte. Die Belichtung geschah durch eine durchsichtige Silberschicht auf Quarz als Anode.

[1]) E. Marx, Phys. Rev. (2) **35**, 1095 (1930).

Seit längerer Zeit hat die Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Belichtung von Selen eine praktische Anwendung zum Signalisieren erhalten. Der Mechanismus dieser Erscheinung ist trotz vieler Untersuchungen auch bisher nicht einwandfrei aufgeklärt. Zu der Erscheinung des inneren photoelektrischen Effektes dieses Halbleiters gesellt sich noch ein photochemischer Prozeß hinzu, indem sich im Lichte andere, besser leitende Modifikationen des Selens bilden, die bei Verdunklung wieder rasch in ihren Anfangszustand zurückkehren. Dadurch wird die Untersuchung sehr erschwert.

Das reine Selen ist für das ganze sichtbare Spektrum empfindlich. Das Maximum liegt in Rot bei 700 mμ. Bei 900 mμ hört die Lichtempfindlichkeit auf. Durch Zusatz von etwa 14% Tellur erstreckt sich die Empfindlichkeitsgrenze bis 1200 mμ, wie Michelsen [1]) gezeigt hat.

Bei den K- und Na-Zellen ist die Elektronenemission der Intensität des Lichtes J proportional, bei Selen ist sie dagegen J^2 proportional.

Da die Selenzellen für Ultrarot empfindlich sind, so haben sie in der letzten Zeit vielfache Verwendung für Alarmsignale bei Einbruch, Selbstaufleuchten der Reklamebeleuchtung beim Nahen des Zuschauers, Alarmsignale beim Nahen der Lokomotive, Schiffe usw. im Nebel und für viele andere Zwecke gefunden.

Auch Thallosulfid [2]) zeigt eine starke lichtelektrische Leitfähigkeit.

e) Äußerer lichtelektrischer Effekt an Metallen.

Beim äußeren lichtelektrischen Effekt können wir den austretenden Elektronenstrom messen. Die Maximalgeschwindigkeit v_m der Elektronen wird, wie früher (S. 148) auseinandergesetzt, durch die Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m v_m^2 = h\nu - p$$

bestimmt, wo ν die Frequenz der absorbierten Strahlung, p die Ablöse- und Austrittsarbeit ist. Der Vorgang selbst ist sehr kompliziert. Die Lostrennungsarbeit ist mit dem Prozeß der inneren lichtelektrischen Leitfähigkeit verbunden, und für diesen gilt alles, was im Kap. C darüber gesagt worden ist; dieser Prozeß ist von der chemischen Struktur des Metalles abhängig. Der zweite Teil des Vorgangs, der Austritt aus der Oberfläche, hängt wiederum von der mechanischen Beschaffenheit der Oberfläche ab. Er wird sehr stark von den »absorbierten« und »adsorbierten« Gasen, von »Oxydhäutchen«, Verunreinigungen anderer Art usw. beeinflußt. Es ist bekannt, daß die Metalle die Gase an der Oberfläche adsorbieren, d. h., es bildet sich eine dünne Haut des konzentrierten Gases. Außerdem werden die Gase innerlich absorbiert,

[1]) Michelsen, Zeit. techn. Phys. **11**, 511 (1930).

[2]) T. Case, Phys. Rev. **15**, 239 (1920).

d. h. gelöst, besonders stark der Wasserstoff H_2, der in dem Metall in Atome H + H gespalten wird; außerdem bilden sich Metall-Hydride. Die gelösten Wasserstoffatome, die Hydride, die adsorbierte Schicht, die Oxydhaut usw. haben ihren eigenen lichtelektrischen Effekt, und außerdem beeinflussen sie den Austritt der Elektronen durch Veränderung der physikalischen Beschaffenheit des Metalls an seiner Oberfläche.

Wie groß die Absorption der Gase sein kann, kann durch folgende Beispiele erläutert werden: Palladium absorbiert etwa das 900fache seines Volums von H_2, Na das 200fache, K das 100fache, Ag das 20fache von O_2 usw. Dieser Einfluß wird sich in erster Linie in der Variabilität der Grenzen der spektralen Empfindlichkeit (der Photoaktivitätszone) zeigen. Diese muß stark von Druck, Evakuierung, Zeit, Temperatur, Beschaffenheit der Oberfläche, ihrer Schabung usw. abhängig sein, was auch tatsächlich der Fall ist. Außerdem muß man noch in Betracht ziehen, daß die Spuren der adsorbierten Gase sehr schwer zu entfernen sind, ferner, daß die Gase auch durch Elektroden, Glas und besonders Quarz in das Gefäß diffundieren; besonders stark diffundiert H_2 durch Platinelektroden und Helium durch Quarz.

Einige Bemerkungen seien auch dem Vakuum gewidmet; das, was man gewöhnlich Vakuum nennt, ist eigentlich im physikalischen Sinne kein Vakuum, d. h. keine volle Abwesenheit der Moleküle in einem Raume. Das größte bisher erreichte Vakuum bei den lichtelektrischen Versuchen ist 10^{-8} mm Druck. Nehmen wir den Grammolraum von 22,4 Litern bei 0^0 und 760 mm Druck; er enthält $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Molekel. Bei 1 mm Druck würden rund $6 \cdot 10^{23}/760$ und bei 10^{-8} mm Druck noch $6 \cdot 10^{23}/760 \cdot 10^8$ Molekel vorhanden sein. Das würde aber rund noch 10^{13} Molekel in 22,4 l oder $4{,}5 \cdot 10^8$ Molekel im ccm bedeuten; es ist also von einem absoluten Vakuum keine Rede.

Es ist auch weiter klar, daß nach außen nur die Elektronen mit großer kinetischer Energie austreten können, die Erscheinung muß daher stärker im äußersten Ultraviolett auftreten. Da sie sekundär gegenüber der primären Lostrennung der Elektronen aus dem Atomverbande ist, so hat sie für uns nicht die Bedeutung wie der innere lichtelektrische Effekt, den wir schlechtweg als einen speziellen einfachsten Fall der photochemischen Prozesse ansehen können. Aus dem eben Gesagten geht auch ohne weiteres hervor, wie kompliziert dieser äußere lichtelektrische Effekt ist, weil er von so vielen quantitativ schwer faßbaren Faktoren abhängt, und wie dadurch die einfachen Regeln, die hier herrschen müßten, stark verschleiert und kompliziert werden. Damit sind auch die großen Unstimmigkeiten und Unsicherheiten der Untersuchungen verschiedener Forscher für uns verständlich. In der Fig. 126 sind die photoelektrischen Kurven der Metalle der ersten

Gruppe angeführt. K und Rb ergeben den Effekt im sichtbaren, Li und Na im U.V.-Teile des Spektrums. Alle vier Kurven sind typisch »selektiv«.

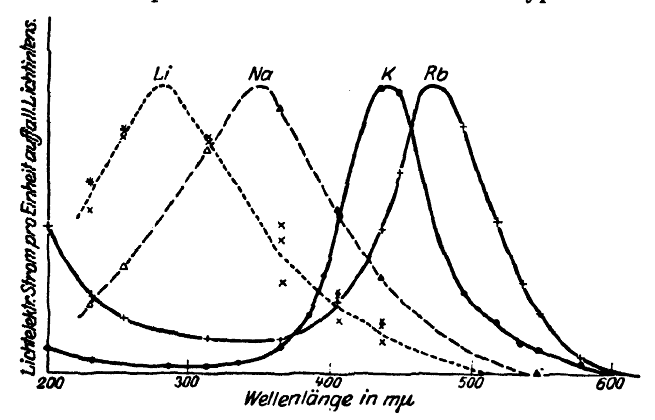


Fig. 126. Lichtelektrischer Effekt bei den Alkalimetallen.

Beim Rb kann man im äußersten U.V. die Existenz einer zweiten selektiven Kurve vermuten. In der Fig. 128 ist die photoelektrische Kurve für Kalium allein angegeben. In der Fig. 127 sind die selektiven photo-

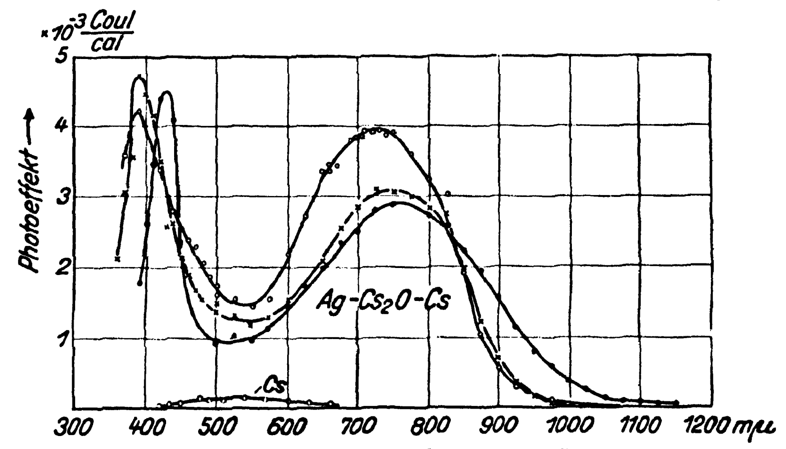


Fig. 127. Selektiver lichtelektrischer Effekt bei drei U.R.-sensibilierten Ag-Cs_2O-Cs-Zellen.

elektrischen Kurven für eine Ag-Cs_2O-Cs-Zelle [1]) angeführt. Ag-Cs_2O dienen als Unterlage. Man hat zwei photoaktive Zonen, bei 700—800 mμ (ultrarot) und bei 400 mμ. Für das reine Cs liegt sie bei 550 mμ (**Kluge**).

Den äußeren Effekt ergeben alle die Stoffe, die auch den inneren

[1]) W. Kluge, Zeit. wiss. Photogr. **32**, 143 (1933).

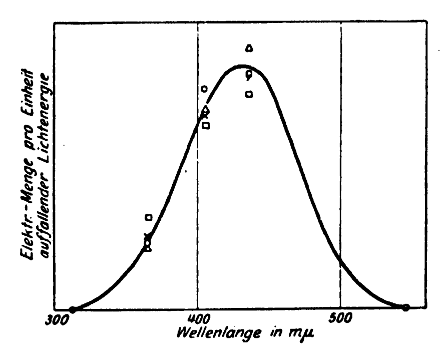


Fig. 128. L. E. Effekt an Kaliumgrenzschichten.

besitzen, also Metalle, Farbstoffe, Glas, Kolophonium, Ebonit, Paraffin u. s. w. Eis ergibt den Effekt erst bei 185 mμ. Interessant ist es bei Schwefel. Die blauen Strahlen ergeben den inneren, die ultravioletten im Intervall von 220—240 mμ den äußeren lichtelektrischen Effekt. Die Absorption von 365 mμ ab ist aber so stark, daß sie metallische Reflexion in diesem Teile des Spektrums gibt.

F. Hlučka [1]) hat an Farbstoffen den äußeren photoelektrischen Effekt gemessen und dabei gefunden, daß er ausgesprochen »selektiv« ist. Manche Farbstoffe, wie Patentblau, Brillantgrün ergeben zwei selektive Kurven. Ähnliche Selektivität konnte er auch bei dem sogenannten »normalen« äußeren Effekt mancher Metalle, wie Silber, Platin, Gold usw. nachweisen. Diese Versuche können als eine Bestätigung der in dem Kapitel S. 152 vertretenen Ansichten gelten, daß nämlich diese Erscheinung, ob sie äußerlich oder innerlich ist, nur selektiv sein kann.

f) Becquereleffekt.

Der photoelektrische Effekt läßt sich in mannigfaltiger Weise kombinieren und zu Konstruktionen photogalvanischer Elemente verwenden. Eines der bekanntesten ist das Kupferoxydelement. Es besteht aus zwei gleichmäßig oxydierten Kupferplatten, die, in verschiedene Lösungen wie NaOH, KJ, $K_3Fe(CN)_6$, NaCl usw. getaucht und von einer Seite belichtet, einen Strom in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7} Ampere liefern. Die Literatur über dieses Element ist sehr groß, und trotzdem ist sein Mechanismus noch nicht ergründet worden. Dies rührt von der Kompliziertheit der Zusammensetzung der CuO-Schicht her, die eine ganze Serie von basischen Oxyden und Karbonaten, von CuO angefangen bis zu Cu_2O enthält und im Lichte dementsprechend verschiedene undefinierbare Veränderungen erleidet (s. S. 429 Teil IV). Von dieser galvanischen Zelle sind deshalb weder theoretisch noch praktisch irgendwelche Erfolge zu erwarten. Die Zellen der meisten anderen Metalle sind fast ausschließlich nur gegen das äußerste Ultraviolett empfindlich. Da derartige photogalvanische Elemente zuerst von Becquerel (1839) untersucht wurden,

[1]) F. Hlučka, Zeit. f. Phys. **81**, 66, 76 (1933).

so ist diese Erscheinung unter dem Namen des Becquereleffektes in der Literatur bekannt. Er fand, daß zwischen zwei in Säure oder alkalische Lösungen getauchten Platten aus Gold, Platin oder Silber ein Strom entsteht, falls eine der Platten belichtet wird. Noch stärker ist der Effekt, falls die Platten mit einer dünnen Schicht von Silberhalogeniden bedeckt werden. Ein Becquereleffekt wurde auch an Wismuttetraoxyd Bi_2O_4 beobachtet. Wie zuerst Emmi Deneke[1]) gezeigt hat, ergibt Wismuttetraoxyd Bi_2O_4, das elektrolytisch an Platinelektroden als goldgelber Überzug niedergeschlagen wird, bei Belichtung der einen Elektrode einen Strom, der in der Größenordnung dem bei CuO-Elektroden gleich ist. Coehn und Mykolajewycz[2]) haben dieses photogalvanische Element näher untersucht und gefunden, daß sich dabei das Bi_2O_4 zu Bi_2O_3 reduziert, und daß die Äquivalentforderung gar nicht erfüllt ist (etwa 10^{-5}). Mit der kleineren Wellenlänge wächst rapid die Quantenausbeute. Die Potentialgröße ist etwa $^1/_2$ Volt. Dieses Tetraoxyd besitzt ein Minimum der Absorption zwischen 650 und 550 mμ, von da ab wächst sie nach beiden Seiten hin, als ob hier zwei Absorptionsstreifen sich schneiden. Die maximale photochemische Wirkung richtet sich auch dementsprechend ein. Zur Herstellung photogalvanischer Elemente kann man auch Lösungen fluoreszierender Körper nehmen. Als Elektroden benutzt man dann Platin. Das Licht macht Elektronen aus dem Farbstoff frei, die zu der anderen Elektrode wandern. Die Zahl der freigewordenen Elektronen, d. h. der Photostrom ist der absorbierten Lichtenergie proportional, wie schon Goldmann (1908) an Eosin gefunden hatte.

Ghosh meint, daß bei Einwirkung des Lichtes auf eine fluoreszierende Substanz eine Zwischenform proportional der Intensität des Lichtes entsteht, die dann nach dem Massenwirkungsgesetze verschwindet. Mit Hilfe einer Photozelle hat er versucht das experimentell zu beweisen.

g) Kupferoxydulzelle.

Ganz anders steht die Sache mit der Kupferoxydulzelle (Cu_2O). Hier sind die Verhältnisse schon viel einfacher und dem Studium viel leichter zugänglich. Dazu kommt noch der Umstand, daß diese Zelle auch gegen rote und ultrarote Strahlen empfindlich ist, was ihr eine besondere praktische Bedeutung verleiht. Die lichtelektrische Leitung von Cu_2O wurde von Pfund im Jahre 1916 gefunden und untersucht. Die Erfindung der Kupferoxydulzelle hat sehr viel zur Klärung des Mechanismus dieser Zellen beigetragen

[1]) E. Deneke, Diss. Göttingen (1923).

[2]) A. Coehn und R. Mykolajewycz, Zeit. phys. Chem. Festband, S. 641 (1931).

und wird allem Anscheine nach auch praktische Bedeutung gewinnen. Diese Zelle wurde zum ersten Male in der Patentanmeldung von Westinghouse Brake Co. [1]) von Geiger beschrieben. Sie bestand aus einer Kupferplatte, die mit einer sehr dünnen Schicht von Kupferoxydul Cu_2O bedeckt ist; an diese Schicht ist eine Metallspirale angedrückt. Belichtet man durch diese Spirale, so erhält man einen starken Photostrom von etwa 10 Mikroampere (1 Mikroampere $= 10^{-6}$ Ampere, wird durch μA bezeichnet). Gleichzeitig haben auch Lange [2]) und Schottky [3]) diese Zellen konstruiert und ihren Mechanismus aufgeklärt. Lange modifizierte die Zelle so, daß die Oxydulschicht nicht mit einer Spirale, sondern mit einer durch Zerstäubung erhaltenen, für Licht durchsichtigen Metallschicht bedeckt ist, die als Gegen-Elektrode diente. Schottky benutzte hierfür ebenfalls durch Zerstäubung aufgetragene dünne Goldstreifen.

Der Mechanismus des Prozesses läßt sich durch folgende Zeichnung Fig. 129 veranschaulichen. E_1 ist die Spirale oder die dünne durchsichtige Metallschicht oder die Goldstreifen, die alle die eine Elektrode darstellen, und von dieser Seite wird die dünne Oxydulschicht u (Halbleiter) belichtet. E_2 ist die gewöhnliche Kupferelektrode; sie wird durch langsames Anwachsen mit einer dünnen Oxydulschicht bedeckt. An der Grenze von u und E_2 entsteht eine sogenannte Sperrschicht, die die Eigenschaft besitzt, den Strom, d. h. Elektronen nur in der Richtung zu E_2 gut durchzulassen, weil der Widerstand in der Gegenrichtung zu groß ist. Deshalb können diese Zellen auch als Gleichrichter für Wechselstrom dienen. Erklärt wird die Erscheinung dadurch, daß die Austrittarbeit der Elektronen aus Cu_2O viel kleiner ist als aus reinem Cu. Beim Belichten entstehen die Elektronen an der Berührungsfläche von u und E_2, und da der Widerstand längs u größer ist als durch E_2, so geht der Elektronenstrom von E_1 durch u über E_2 ins Galvanometer S und zurück zu E_1, wo deshalb der positive Pol

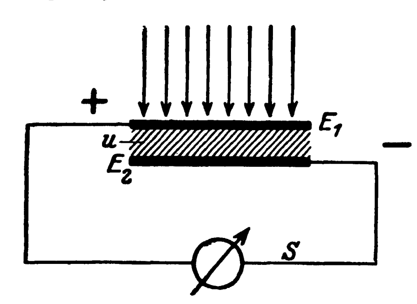


Fig. 129. Schema des Sperrschichteffektes bei Kupferoxydul.

[1]) Brit. Pat. 277610 U.S.A. Priorität vom 14. IX. (1926). Auch Grondahl beansprucht die Priorität: Trans. of the A. I. E. E. **46**, 357 (1927); Phys. Rev. **40**, 635 (1932).

[2]) B. Lange, Zeit. f. Phys. **31**, 139, 964 (1930); »Photoelemente« (1936); vgl. W. Graffunder, Phys. Zeit. **31**, 375 (1930).

[3]) W. Schottky, Phys. Zeit. **31**, 913 (1930); Zeit. f. techn. Phys. **11**, 458 (1930); Naturw. **18**, 735 (1930); vgl. auch A. Pfund, Phys. Rev. **7**, 289 (1916); H. Kerschbaum, Naturw. **18**, 832 (1930).

entsteht. Man erhält einen relativ starken Strom von etwa 5 μA pro cm^2 und H.K. Eine Zelle von 1 qm^2 im Sonnenlichte würde etwa einige Watt ergeben; damit kann man einen kleinen Motor treiben. Die Stromstärke ist proportional der Lichtintensität; die Zelle zeigt eine Ermüdung. Ihre spektrale Empfindlichkeitszone hängt stark von der Schichtstärke des Cu_2O ab; je dicker sie ist, desto weniger sichtbares Licht wird durchgelassen. Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß die Lichtempfindlichkeit bei 600 mμ beginnt, zwischen 600 und 700 mμ ein scharfes Maximum besitzt, bei 1300 mμ noch genügend stark ist und auch im weiteren U.-Rot, wenn auch schwache, Effekte hervorrufen kann. Die Empfindlichkeit ergibt sich bis 10^{-7} Lumen (vergl. S. 429).

Vorläufig wird der Mechanismus ganz rein physikalisch aufgefaßt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß er im Grunde genommen doch photochemisch ist, indem Cu_2O sich an der Luft und im Lichte durch Abspaltung eines Elektrons verändert und wieder zu Cu_2O regeneriert wird. Durch spezielle photochemische Untersuchungen müßte man diese Erscheinungen auch von diesem Standpunkte aus prüfen. In erster Linie wäre die Bestimmung des Streifens der photochemischen Absorption bei »ganz reinem« Cu_2O erwünscht. Aber auch in dieser Form gestattet uns dieser Mechanismus ein Licht auf die verwickelten Verhältnisse in den photogalvanischen Zellen zu werfen. Es muß fast jede Kombination von Leiter und Halbleiter, der photoelektrisch empfindlich ist, eine Lichtzelle ergeben, wie z. B. der Bleiglanz, d. h. Bleisulfidkristalle, die als Detektoren verwendet werden. Aus ihm kann man auch eine Photozelle konstruieren.

Colin Fink und D. K. Alpern und Fogle [1]) haben die Cu_2O-Zelle modifiziert, indem sie statt der Metallspirale einen Ring aus Blei und als Zwischensubstanz $Pb(NO_3)_2$ genommen haben. Diese Photozelle ergab einen Strom bis 150 μA pro Lumen. Die genannten drei Forscher haben die Erscheinung gründlich untersucht. Bei den Becquerelschen Zellen dient als Halbleiter die Elektrolytflüssigkeit NaJ usw. Je nachdem, ob die Sperrschicht stark oder schwach ist, ändern sich die Pole der Zelle. Der Strom kann auf normale Weise von der belichteten zur unbelichteten Elektrode fließen oder auch umgekehrt, falls die Sperrschicht keinen einseitigen Widerstand mehr leistet.

Auch der Einfluß verschiedener photokatalytischer Zusätze ist noch nicht studiert worden. Es liegt daher hier ein aussichtreiches und in jeder Hinsicht dankbares Arbeitsfeld vor. Die Zellen werden sicherlich einmal eine praktische Anwendung finden, wenn auch nicht zur direkten Ausnutzung der Sonnenenergie zur Erzeugung elektrischen Stromes

[1]) Colin Fink und D. K. Alpern, Americ. Elektroch. Soc. 58—11, S. 133 (1930); dieselben und Fogle, ebd. **66**—**5**, 43 (1934).

im großen technischen Maßstab (s. dar. S. 79), wie man es gerne haben möchte.

Teichmann hat weiter beobachtet, daß der Photoeffekt an der Sperrschicht sehr stark von der Temperatur abhängt, da sich hier komplizierte Verhältnisse ergeben. So liegt z. B. das Maximum etwa bei 110°. Bei Zimmertemperatur beträgt der Strom etwa $^1/_3$ davon, und bei — 150° fällt er auf null.

3. Kurze geschichtliche Notizen.

Die Entdeckung der ersten lichtelektrischen Erscheinungen datiert schon vom Jahre 1888 her, wo Hallwachs beobachtet hat, daß eine Metallplatte beim Belichten negative Elektrizität verliert und sich dabei positiv auflädt. Die vorher negativ geladene Platte verliert schnell ihre Ladung und lädt sich schließlich bis zu einem bestimmten Potential positiv. Alle festen Körper ergeben diesen sogenannten Hallwachseffekt. Stoletow hat zu derselben Zeit (1889) die sogenannten »aktinoelektrischen Ströme« beobachtet, die darin bestehen, daß, wenn man eine Metallelektrode, die sich im Vakuum befindet, mit dem negativen Pol einer Batterie verbindet und dann durch die andere Elektrode, die ein Drahtnetz darstellt, belichtet, ein Strom von der belichteten zu der unbelichteten Elektrode hinüberfließt. Stoletow (1889) befand sich somit sehr nahe der Entdeckung der Kathodenstrahlen, leider hat sein plötzlicher Tod im Jahre 1894 seinen interessanten Untersuchungen ein jähes Ende gebracht. Heinrich Hertz hat schon im Jahre 1887 die Beobachtung beschrieben, daß das Belichten der Kathode das Funkenüberspringen erleichtert, und daß hier das ultraviolette Licht besonders stark wirkt. Ähnliches hat auch Manuelli schon im Jahre 1869 beobachtet. Die grundlegenden Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden von dem großen Experimentalphysiker Ph. Lenard von 1899 bis 1905 gemacht. Das wichtigste war dabei der Befund, daß die Geschwindigkeit der losgelösten Elektronen nicht von der Intensität, sondern von der Frequenz der auffallenden Strahlen abhängt und mit der Frequenz wächst. Die Variierung der Intensität des Lichtes verändert nur die Stromstärke, d. h. die Zahl der losgelösten Elektronen. Von Millikan (1913) wurde dieser Befund bestätigt. Zu damaligen Zeiten rief dieser Befund ein großes Befremden hervor. Man konnte ihn durch die damals herrschenden Ansichten über das Licht nicht erklären. Erst nachdem die von Planck im Jahre 1900 entdeckten Lichtquanten $h\nu$ der Lichtenergieauffassung ein neues Gepräge gegeben hatten, ergab sich aus dem allgemeinen Gesetz von der Erhaltung der Energie die Beziehung $h\nu = \frac{1}{2} m v_m^2 + p$. Diese Beziehung,

die von Einstein im Jahre 1905 formuliert wurde, stellt nur einen Spezialfall des allgemeinen Energieprinzips dar. Die Erkenntnis der Notwendigkeit der vorherigen Absorption als primären Effekts und der daraus folgenden Abhängigkeit dieses lichtelektrischen Effektes von der chemischen Struktur des absorbierenden Stoffes hat sich erst später langsam Bahn gebrochen. Die ersten Versuche wurden an Metallen, dann an Mineralien ausgeführt; aber auch organische Körper und besonders die Farbstoffe mit Metallglanz und Fluoreszenzfähigkeit ergeben einen starken Photoeffekt. Die erste Beobachtung darüber rührt ebenfalls von Stoletow her.

Lienhop (1908) war der erste, der gefunden hat, daß die Temperatur auf diesen Effekt keinen Einfluß ausübt. Für die theoretische Forschung, nämlich für die Erfassung des inneren Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie ist das weitere Eindringen in dieses Gebiet von großer Bedeutung. Besonders fruchtbringend könnte es für die weitere Entwicklung der Photochemie werden. Technisch-praktische Bedeutung im Sinne der Ausnützung der Sonnenstrahlung zur Herstellung lichtelektrischer Stromerzeuger wird diese Erscheinung freilich kaum erhalten. Erstens ist der Nutzkoeffizient zu klein, und zweitens ist das mit Herstellung enormer Flächen verbunden, was die Einrichtungskosten sehr hoch macht. Deshalb kann hier von einer Rentabilität und Konkurrenz mit der Methode der direkten Verwandlung der Sonnenwärme in mechanische Arbeit keine Rede sein.

In der letzten Zeit sind über diese Fragen drei schöne Bücher erschienen, nämlich Simon-Suhrmann, »Lichtelektrische Zellen«, Verl. Springer, Berlin (1928), Gudden, »Lichtelektrische Erscheinungen«, Verl. Springer, Berlin (1928), Lange, »Photoelemente«, Verl. Barth, Leipzig (1936).

Daselbst befindet sich auch die Literaturzusammenstellung von 1914 bis 1936. Die ältere Literatur bis 1914 findet man in der Abhandlung von Hallwachs »Über die Lichtelektrizität« in dem Handbuch der Radiologie Bd. III, Leipzig (1916). Eine schöne Bearbeitung dieses Problems findet man auch im Beitrag von Lenard und Becker in dem Handbuch der Experimental-Physik Bd. 23, 2. Teil, S. 1041 (1928). Eine kurze Literaturzusammenstellung befindet sich auch in Plotnikows Photochemischer Versuchstechnik, 2. Auflage (1928), Leipzig, Akad. Verlag.

4. Lichtwirkung auf Kolloide.

Wenn sich Metalle oder andere Körper, die photoelektrische Eigenschaften besitzen, in fein verteiltem Zustande befinden, sei es als feine Suspensionen oder als Kolloide, so verlieren sie dadurch ihre photoelektrischen Eigenschaften nicht, sondern es treten andere Erscheinungen

auf, die mit dem dispersen Zustande in Verbindung stehen. In erster Linie wird in den meisten Fällen die Koagulation beschleunigt. Unter Umständen kann auch die Bildung der Kolloide begünstigt werden. Befinden sich noch Elektrolyte in der Lösung, so kompliziert sich die ganze Erscheinung. Bei organischen Kolloiden kann die Lichtwirkung auch mit intramolekularer Umwandlung, eventuell auch mit tiefgreifenderen chemischen Umsetzungen verbunden sein. Bei den kleinen Lebewesen kann noch die chemische Änderung des Mediums (bei Wasser z. B. bildet sich H_2O_2) eine Rolle spielen.

Außerdem kann das Licht auch eine rein mechanische Wirkung ausüben, die als Photophorese bezeichnet wird, und die in der einseitigen Bewegung der Teilchen unter dem Lichteinflusse besteht. Da alle diese Erscheinungen nur sehr lose mit dem Chemismus der Körper verbunden sind, andererseits aber für Biologen, Botaniker und Mediziner von Interesse sein können, so sei hier nur darauf hingewiesen. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über alle diese Fragen findet der Leser in dem neu erschienenen Werke von R. Liesegang, Strahlentherapie in kolloidchemischer Betrachtung, Dresden (1934).

Die chemischen Änderungen, die beim Zusatz verschiedener Farbstoffe und anderer photoaktiver Körper eintreten, gehören schon in das Kapitel der photochemischen Katalyse. Dagegen gehört die Änderung der katalytischen Wirkung der Kolloide selbst bei ihrer Belichtung in dieses Kapitel. So haben z. B. Schwarz und Friedrich die Beeinflussung der H_2O_2-Zersetzung durch Pt-Katalyse bei Belichtung mit Röntgenstrahlen untersucht. Es konnte eine hemmende Wirkung bis 77% konstatiert werden. Somit wirkt die Röntgenbelichtung auf die Katalyse. Dabei ist es belanglos, ob man das Pt-Sol zuerst vorbelichtet und der H_2O_2-Lösung zusetzt oder im Gemisch belichtet. Es tritt eine Art Vergiftung des Katalysators ein, von der er sich nach einiger Zeit erholt.

5. Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen.

a) Allgemeines.

Das Gebiet der Röntgenstrahlen, das bisher eine praktische Bedeutung gewonnen hat, erstreckt sich von etwa 0,1 bis etwa 0,001 mμ. Praktisch teilt man sie in weiche, d. h. leicht absorbierbare und harte (durchdringende) ein; die ersten besitzen längere, die zweiten kürzere Wellen. Beim Durchgang durch die Körper werden die Röntgenstrahlen abgeschwächt; diese Abschwächung folgt ebenfalls dem Lambert-Beerschen Exponentialgesetz, nur ist der Mechanismus der Abschwächung viel komplizierter. Ein Teil der Strahlen wird absorbiert, wobei die absorbierte Energie, die hier für den einzelnen Elementarprozeß sehr groß ist, größtenteils einen starken photoelektrischen Effekt und

zum Teil eine starke Fluoreszenz (sichtbare und ultraviolette) auslöst. Ein sehr geringer Teil wird auch in Wärme, d. h. in kinetische Energie der Moleküle verwandelt. Der andere Teil der einfallenden Röntgenstrahlen wird gestreut, d. h., beim Zusammenprall der Lichtwelle mit dem Elektron im Molekülverbande wird ein Teil ihrer Energie zur Vermehrung der kinetischen Energie des Elektrons verwendet, und das Lichtquant selbst breitet sich mit kleinerer Energie, d. h. größerer Wellenlänge diffus seitwärts aus. Das ist der bekannte Comptoneffekt, den man durch die Gleichung:

$$h\nu_0 = h\nu_1 + {}^1/_2 mv^2$$

charakterisieren kann. Da die Differenz $\nu_0 - \nu_1$ nicht groß ist, so besitzen diese Elektronen eine viel kleinere Energie als die oben erwähnten Photoelektronen, d. h. ihre Geschwindigkeit, also auch ihre kinetische Energie und Stoßkraft sind viel kleiner als bei den Photoelektronen, bei denen die maximale kinetische Energie der Frequenz des einfallenden Lichtes ν_0 proportional ist. Diese Streuung unterscheidet sich von der Ramanstreuung nur insofern, als hier statt der Strahlung $h\nu_2$ ein Elektron losgelöst wird, weil die Energie der Röntgenstrahlen groß genug dazu ist. Die hier herrschenden Verhältnisse können wir auf folgende Weise illustrieren. Stellen wir uns einen Trog mit einer fluoreszierenden Flüssigkeit vor, in der eine feine Suspension sich befindet, z. B. wäßrige Fluoreszeinlösung mit Kolophoniumsuspension, die man durch Eingießen von ein paar Tropfen alkoholischer Kolophoniumlösung in Wasser leicht darstellen kann. Das einfallende Licht wird einerseits durch Fluoreszein absorbiert, wobei das absorbierte Licht teilweise in Fluoreszenzlicht, teilweise in Wärme und sehr wenig in einen sehr schwachen photoelektrischen Effekt verwandelt wird, und andererseits wird es durch das trübe Medium seitwärts gestreut. Das ist das sogenannte Tyndallphänomen, dem bei den Röntgenstrahlen der Comptoneffekt entspricht. (Vergl. das Kapitel 3, Seite 123.)

Bei der Abschwächung des Röntgenlichtes muß deshalb die Konstante des Lambert-Beerschen Gesetzes aus zwei Faktoren a und s, der Absorptions- und der Streukonstante, bestehen, und die Formel erhält dementsprechend folgendes Aussehen:

$$J = J_0 10^{-\varepsilon p} = J_0 10^{-p(a+s)}$$

wo $\varepsilon = a + s$ ist und p die Schichtdicke bedeutet.

Bei weichen Strahlen überwiegt der a-Faktor, bei harten der s-Faktor. Die beiden Konstanten kann man einzeln bestimmen. Dementsprechend wird der Teil der Strahlen, der absorbiert wird, nach der Verteilungsformel (s. dar. S. 341) gleich:

$$A_1 = \frac{a}{a+s} J_0 \left[1 - 10^{-\varepsilon p}\right]$$

und der gestreute Teil wird gleich:

$$A_2 = \frac{s}{a+s} J_0 \left[1 - 10^{-ep}\right]$$

sein, wo A_1 die absorbierte und A_2 die gestreute Röntgenstrahlenenergie bedeuten.

Da die absorbierten Strahlen wiederum sich teilen, indem der eine Teil für den photoelektrischen Effekt, der andere für die Fluoreszenz verbraucht wird, so muß der Faktor a in der Formel noch mit α oder β multipliziert werden. So erhält man z. B. für den photoelektrischen Effekt

$$A = \frac{\alpha a}{a+s} J_0 \left[1 - 10^{-ep}\right]$$

In der Tabelle 14 ist die Veränderung der a- und s-Werte für Aluminium und Wasser angeführt. Daraus ist zu ersehen, wie die beiden Effekte bei kürzeren Wellen einander fast gleich sind und bei den längeren sich stark unterscheiden, da hier die Streuung viel kleiner ist als die Absorption.

Tabelle 14.

Abschwächung der Röntgenlichtintensität.

Aluminium			Wasser		
Wellenlänge in mμ	a	s	Wellenlänge in mμ	a	s
0,0082	0,137	0,130	0,0101	0,188	0,185
0,0143	0,227	0,161	0,0240	0,215	0,256
0,0225	0,309	0,147	0,0285	0,237	0,170
0,0373	0,320	0,156	0,0500	0,491	0,201
0,0458	0,440	0,260			

Die Energie der Röntgenstrahlquanten ist sehr groß. In dem angegebenen Wellengebiete schwankt $\Phi = Nh\nu$ zwischen $3 \cdot 10^5$ und $3 \cdot 10^6$ Kalorien (s. S. 4). Eigentlich müßten alle chemischen Reaktionen unter der Einwirkung dieser Strahlen enorm kräftig vor sich gehen, was jedoch nicht der Fall ist. Wir wissen aber, daß nur die Strahlen chemisch wirken können, die im Gebiete des Streifens der photochemischen Absorption liegen. Für die uns bekannten Reaktionen liegt dieses Gebiet im sichtbaren oder ultravioletten Teil. Es ist schwer anzunehmen, daß noch im Röntgengebiete Streifen der photochemischen Absorption im gewöhnlichen Sinne des Wortes vorhanden sein können, so daß eine wahre, direkte photochemische Wirkung der Röntgenstrahlen wenig wahrscheinlich ist. Da aber diese Strahlen infolge ihrer großen Energie beim Anprall an Moleküle und Atome schnelle Photoelektronen erzeugen,

so müssen sie auf die Nachbarmoleküle zerstörend wirken und demzufolge eine chemische, richtiger gesagt, eine kathodenchemische Wirkung ausüben. Die Wirkung muß der sehr ähnlich, wenn nicht mit ihr identisch sein, die man durch direktes Bombardement mit starken Kathodenstrahlen (Elektronenstrom) erhält.

Aus diesem Grunde wird die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen durch die Zahl und die kinetische Energie der von ihnen losgelösten Elektronen reguliert. Bei den weichen Strahlen ist sie groß, deshalb wird auch die chemische Wirkung stark sein; bei den harten, wo nur die kinetisch schwachen Comptonstreuelektronen in Frage kommen, wird sie auch dementsprechend schwächer sein. Außerdem kann auch das durch die Röntgenstrahlen hervorgerufene Fluoreszenzlicht eine normale photochemische Wirkung hervorrufen. Die Verhältnisse komplizieren sich noch dadurch, daß nicht nur die Reaktionskomponenten, sondern auch das Medium, die verschiedenen Verunreinigungen, die Gefäßwände ihrerseits unter der Wirkung der Röntgenstrahlen Elektronen aussenden und Fluoreszenz hervorrufen können; hierdurch wird die Reaktion beeinflußt, ihr Verlauf komplizierter und ihre Untersuchung sehr erschwert. Besonders stark kann der Einfluß des Mediums sein, in dem die Reaktionskomponenten gelöst sind. Es kann auch vorkommen, daß die Fluoreszenz der Gefäßwände oder ihre Elektronen einen chemischen Effekt vortäuschen können. Beim Studium der Wirkung der Röntgenstrahlen auf Organismen muß man besonders auf alle diese Nebenwirkungen achten. Hier wird die Oberflächenwirkung hauptsächlich durch weiche, leicht absorbierbare Strahlen und die Tiefenwirkung durch harte Strahlen hervorgerufen. Es ist klar, daß auch hier das Medium, die Verunreinigungen, der Zusatz verschiedener Stoffe, Knochen, Metallsalze usw. den Prozeß der chemischen Wirkung im Gewebe oder Blut stark und schwer kontrollierbar beeinflussen.

Der chemische Effekt wird deshalb von der Energie aller Elektronen, der Photoelektronen und der Comptonelektronen, von den Reaktionskomponenten, vom Medium, von Verunreinigungen, Gefäßwänden usw. hervorgerufen. Er ist also ein summarischer Effekt kathodochemischen Charakters. Diese Effekte müssen den Effekten, die die stille elektrische Entladung oder Hochfrequenzströme hervorrufen, weitgehend ähnlich, wenn nicht mit ihnen identisch sein. Deshalb ist es zweckmäßiger, diese beiden Erscheinungsklassen auch zusammenzufassen und zu erforschen. Bei ihnen ist ja nur der Modus der Entstehung der freien Elektronen verschieden. Auch die chemische Wirkung der radioaktiven Substanzen muß in diese Klasse der Erscheinungen eingereiht werden. Bei diesen hat man es mit der Wirkung der sehr harten Röntgenstrahlen (γ-Strahlen) einerseits und gleichzeitig mit der direkten Wirkung (Bombardement) der Kathodenstrahlen (β-Strahlen) und der Kanal-

strahlen von Helium (der α-Teilchen) zu tun. Die γ-Strahlen erzeugen ihrerseits Photoelektronen und zwar hauptsächlich Streuelektronen. Äußerlich können die durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen chemischen Wirkungen sowohl in bezug auf die entstehenden Produkte als auch auf den zeitlichen Verlauf denen der reinen photochemischen Prozesse in vielen Fällen sehr weit ähnlich sein.

Bekanntlich beträgt die Ausbeute an Röntgenstrahlen in bezug auf den Verbrauch der elektrischen Energie in der Primärspule des Transformators etwa $^1/_2$%, davon wird wiederum nur ein Teil für die chemischen Umsetzungen verwendet. Vom technisch-energetischen Standpunkte aus ist die Verwendung der Röntgenstrahlen zur Herstellung irgendwelcher neuer chemischer Körper eine sinnlose Sache. In der Medizin ist es anders. Da kommt es weniger auf die Kosten an, und wenn man eine Heilung mit anderen Mitteln nicht erzwingen kann, so benutzt man auch das teuerste Mittel. Die Röntgenstrahlen wirken auf viele schwere Krankheiten, z. B. Krebs, heilend. Der Mechanismus der Einwirkung dieser Strahlen auf die organischen Körper ist freilich vollständig unbekannt und sehr kompliziert. Die unzähligen Nebenreaktionen, die dabei entstehen, verursachen auch die schädlichen Nachwirkungen, die nach einer längeren Behandlung mit Röntgenstrahlen öfters auftreten und die manche schwere Opfer, manches Menschenleben schon gekostet haben (vgl. S. 50). Wie kompliziert die Vorgänge sind, sieht man schon aus den wenigen gut untersuchten Beispielen, die weiter unten angegeben sind, zur Genüge.

Hier sei noch an einem Beispiele die starke Veränderlichkeit der Zahl der Photoelektronen und der Streuelektronen mit der Wellenlänge illustriert. Die Messungen wurden von Compton und Simon an Gasen ausgeführt.

Tabelle 15.

Wellenlänge in $m\mu$	Zahl der	
	Photoelektronen	Streuelektronen
0,013	1	72
0,017	4	68
0,020	8	74
0,029	12	33
0,044	21	10
0,071	49	5

Die Zahl der Photoelektronen ändert sich annähernd additiv mit den Atomzahlen. Z. B. ergibt Chlor relativ zu Wasserstoff viel Photoelektronen. Wie aus der Tabelle 16 zu ersehen ist, entfallen auf 1 Chloratom etwa 14.6 Photoelektronen (Moore).

Tabelle 16.

Luft	1	bezogen auf ein Chloratom
Chlorwasserstoff HCl ...	15,2	15,2 : 1 = 15,2
Chloroform $CHCl_3$	43,5	43,5 : 3 = 14,5
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	58,6	58,6 : 4 = 14,6

Gehen wir jetzt zur Beschreibung einiger charakteristischer chemischer Prozesse unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen über.

Die Verteilung der absorbierten Röntgenstrahlen auf Fluoreszenz und Photoelektronen hat seinerzeit Barkla (1918) studiert, und Dauvilliers (1920) hat zuerst klar den Gedanken ausgesprochen, daß die frei werdenden Elektronen die chemische Wirkung hervorrufen.

b) Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat.

Der Zerfall dieser beiden Stoffe ist bisher am besten quantitativ von Glocker und Risse untersucht worden. Die Reaktionen wurden im Wellenintervall von 1540 XE bis 190 XE untersucht (1 $XE = 10^{-11}$cm $= 10^{-4}\,m\mu$). Die Absorption dieser Strahlen ist nicht besonders stark. Deshalb spielen hier die Comptonstreuelektronen die ausschlaggebende Rolle. Da das Wasser, besonders bei kleineren Wellenlängen, solche in viel größerer Zahl gibt als die beiden Reaktionskomponenten, so herrscht seine Wirkung hier vor. Die Lösung war $^1/_{600}$-molar. Zur Zersetzung eines Mol H_2O_2 sind 70000 Kalorien notwendig. Diese Energie müssen die freien Elektronen abgeben. Und wenn wir so viel Elektronen erzeugen, gleichgültig durch welche Wellenlängen und ob es Streu- oder Photoelektronen sind, so erhalten wir tatsächlich die oben angegebene chemische Ausbeute. Das reine, sauerstofffreie Wasser wird durch Röntgenstrahlen, wie die Versuche von Risse, Fricke und Brownscombe ergeben haben, nicht zersetzt.

$K_2S_2O_8$ erfordert zu seiner Zersetzung eine 2,45 mal größere Energiemenge, die man ihm durch entsprechend größere Zahl oder größere kinetische Energie der Elektronen auch geben muß. In einem anderen Medium, das eine kleinere oder größere Streuung ergibt, wird sich dementsprechend auch die Ausbeute ändern.

c) Chloroform, Jodoform.

Mit der Wirkung der Röntgenstrahlen auf diese Körper haben sich viel und eingehend Glocker und Baumeister, Günther, von der Horst und Cronheim sowie Hill beschäftigt. (Über die rein photochemische Zersetzung dieser Körper vgl. Teil IV.)

Belichtet man reines Chloroform mit Röntgenstrahlen, so erhält

man HCl und andere schwer flüchtige Produkte, deren Zusammensetzung noch nicht bestimmt worden ist. Ist das Chloroform feucht, so tritt noch unterchlorige Säure auf, die die Eigenschaft besitzt, aus dem Jodoform das freie Jod auszuscheiden. Wenn wir deshalb zu dem vorher belichteten Chloroform Jodoform zusetzen, so scheidet sich Jod aus. Auch aus reinem Jodoform in Ligroin wird HJ gebildet. Ist Sauerstoff zugegen, so oxydiert sich HJ zu J_2 und H_2O. Die zersetzte Menge bei den beiden Prozessen ist der Zahl und Energie der gebildeten freien Elektronen direkt proportional. Es ist nun klar, daß die bisher angewandte Methode der Bestrahlung der gewöhnlichen Chloroform-Jodoform-Lösung keine eindeutigen Resultate ergeben konnte, weil hier eine Übereinanderlagerung verschiedener Prozesse stattfindet. Auch Fluoreszenz der Gefäßwände kann bei Jodoform eine rein photochemische Zersetzung hervorrufen. Man muß weiter noch berücksichtigen, daß $CHCl_3$ mit O_2 Phosgen liefert. Harker hat die Wirkung der Radiumstrahlen untersucht und gefunden, daß zur Zersetzung von 1 Mol $CHCl_3$ 250000 cal für harte γ-Strahlen und 30000 cal für Röntgenstrahlen nötig sind.

Primär bilden sich HCl und HJ, sekundär mit Sauerstoff der Luft Cl_2 und J_2, mit H_2O sekundär HClO, die mit Jodoform wieder J_2 ergibt. Wie O_2 und H_2O die noch nicht untersuchten Restprodukte beeinflussen, ist nicht bekannt. Es ist klar, daß eine so komplizierte Reaktion für die Dosimetrie der Röntgenstrahlen nicht benutzt werden darf.

d) Tetrachlorkohlenstoff.

Ganz reines und trockenes CCl_4 spaltet Chlor ab. Mit Ligroin oder Hexahydrobenzol ergibt es wenig HCl. In Gegenwart von Feuchtigkeit erhält man HCl, in Gegenwart von O_2 saure Produkte. Die Restprodukte sind noch nicht untersucht worden.

e) Benzophenondiazid.

Cronheim, Götzky und Günther haben den Zerfall von Benzophenondiazid I in Stickstoff N_2 und Diphenyltetrazol II nach der Formel:

$$\text{(I.)}\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & N_3 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ C_6H_5 & & N_3 \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{ccc} & N - N & \\ C_6H_5C & & \| \\ & N - N & \\ & C_6H_5 & \end{array} \quad \text{(II.)} + N_2$$

näher untersucht. Die Substanz ist weiß-kristallinisch (Schp. 42°), fluoresziert während der Röntgenbestrahlung grün und verfärbt sich dabei rötlich. Sie wurde im Wellenintervall von 0,154 bis 0,0118 mμ

untersucht. Die Welle von 0,154 $m\mu$ wurde mittels Kupferantikathode und Nickelfilter, die von 0,085 mit Silberantikathode und Palladiumfilter, die von 0,06 mit Rhodiumröhre und Molybdänfilter, die von 0,015 und 0,018 $m\mu$ mit Wolframröhre und Filter von Cu und Cu + Al hergestellt. Der sich bildende Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt. Es hat sich auch in diesem Falle die Glockersche Formel, die den quantitativen Zusammenhang zwischen den sich bildenden Sekundärelektronen und den durch ihren Stoß hervorgerufenen Zerfall gibt, gut bewährt. Die Elektronen müssen unabhängig von der sie erzeugenden Wellenlänge 25000 cal Energie besitzen, um ein Grammol N_2 frei zu machen. Da die Substanz in fester Form angewandt wird und deshalb der Prozeß ziemlich unabhängig von Verunreinigungen und vom Lösungsmittel verläuft, so könnte er vielleicht für die Konstruktion eines Strahlungsmessers verwendet werden.

Von Kögel wurde gezeigt, daß noch viele andere organische Verbindungen im Röntgenlicht chemische Veränderungen erleiden, wie z. B. 1. β-Antrachinonsulfosaures Natron, 2. Phenanthrenchinondisulfosaures Natrium, 3. Phenanthrenchinon, 4. Chinondiazid, 5. Indigo, 6. Trinitrobenzoesäure. Besonders hohe Empfindlichkeit haben Methylenblau und Flavindulin ergeben.

Die Veränderungen sind wenig auffallend, können aber durch Reagenzien zum starken Farbenumschlag gebracht werden, d. h. entwickelt werden, z. B. durch Ferrizyankalium, Metolessig mit Silber, Phenolverbindungen usw. Die Empfindlichkeit ist verschieden. Um ein latentes Bild zu erhalten, variiert man die Exposition je nach der Substanz von einigen Minuten bis zu 10 Stunden. N. Wattermann und Limburg haben die Wirkung auf verschiedene Ketone studiert.

f) $FeSO_4$.

Die Ferrosalze erleiden ebenfalls im Röntgenlicht eine Veränderung, falls O_2 zugegen ist, wie aus den Untersuchungen von Fricke, Morse und Shishakow zu folgern ist. Ferrosulfat oxydiert sich linear mit der Dosis zu $Fe_2(SO_4)_3$. Auch ohne O_2 erfolgt die Reaktion, dann entsteht H_2. Ähnlich wirken auch die γ-Strahlen (Harker).

g) Chromsäure.

Nach Fricke und Washburn erhält die Chromsäure im Röntgenlicht reduzierende Eigenschaften, wodurch die organischen Säuren der Paraffinreihe verändert werden.

h) AgBr-Platten.

Von Günther und Tittel wurden quantitative gründliche Messungen zur Bestimmung der Quantenausbeute ausgeführt.

i) Chlorknallgas.

Die Vereinigung von $H_2 + Cl_2$ im Röntgenlichte wurde kinetisch von Götzky und Günther untersucht, wobei sich der Verlauf der Reaktion nach derselben Formel wie für das sichtbare Licht berechnen ließ, was die Forscher zu der Annahme zwingt, daß der Mechanismus der durch gewöhnliches Licht und der durch Röntgenlicht hervorgerufenen Reaktionen derselbe ist. Der Unterschied liegt nur in der Anregungsart; einmal erfolgt sie direkt durch die Lichtwirkung, im anderen Falle durch die vom Lichte losgelösten Elektronen.

k) Asparaginsäure.

J. Becker untersuchte die Wirkung von Röntgenlicht auf *l*-Asparaginsäure und *l*-Asparagin und hat dabei konstatiert, daß bei reinen Substanzen zwischen der Wirkung des Röntgen- und des Ultraviolett-Lichts kein Unterschied vorhanden ist. Die Lösungsmittel können einen Unterschied hervorrufen.

l) Edersche Lösung.

Auf die Edersche Lösung wirkt das Röntgenlicht auf komplizierte Art (Roseveare).

m) Zeolithe

Nach Reiner sollen die Röntgenstrahlen auf die Zeolithe schädigend wirken.

n) Pflanzen.

Die Röntgenstrahlen wirken stark fördernd auf das Wachstum von Tabak (Goodspeed), Mais und Gerste (Stadler).

Literatur zu diesem Kapitel.

Barkla, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **217**, 315 (1918).
J. Becker, Strahlentherapie, **50**, 357 (1934).
A. Compton und A. Simon, Phys. Rev. **25**, 309 (1925).
S. Cronheim und Günther, Zeit. phys. Chem. **9**, 201 (1930); noch mit Günther, Zeit. phys. Chem. Festb. 785 (1931). Strahlentherapie **43**, 379 (1932).
Dauvilliers, C. R. **171**, 627 (1920).
H. Fricke und Mit., Strahlentherapie **26**, 329 (1929); **24**, 749, 757 (1927).
— Phil. Mag. **12**, 1918 (1931); **13**, 806 (1932); Phys. Rev. **40**, 1033 (1932); **44**, 240 (1933).
— Jour. Chem. phys. **2**, 349 (1934).
Glocker, Zeit. Techn. Phys. **7**, 871 (1926); Zeit. Phys. **43**, 832 (1927); **46**, 764 (1928).
— und Risse, Zeit. Phys. **48**, 845 (1928).
Goodspeed, Jahresber. Amer. Ges. zu Nashville (1929).
S. Götzky und Günther, Zeit. phys. Chem. **26**, 373 (1934).

P. Günther, Zeit. angew. Chem. **41**, 1357 (1928); **46**, 627 (1933).
— und von der Horst und Cronheim, Zeit. phys. Chem. **134**, 617 (1918).
— und Tittel, Zeit. Elektrochem. **39**, 647 (1933).
G. Harker, Jour. Proc. Roy. Soc. N-S-Wales, **67**, 96 (1933); Nature **133**, 378 (1934).
D. Hill, Jour. Amer. Chem. Soc. **54**, 32 (1932).
G. Kögel, Photogr. Korresp. **69**, 1 Beilage (1930); **70**, 114 (1934).
H. Moore, Phil. Mag. **27**, 177 (1914); Proc. Roy. Soc. London, **91**, 337 (1915).
Reiner, Zeit. angew. Chem. **41**, 135 (1928); **42**, 77 (1929); Zement **13**, 535, 539 (1924).
O. Risse, Zeit. Phys. Chem. **140**, 133 (1929).
Rosevear, Jour. Amer. Chem. Soc. **52**, 2612 (1930).
W. Shishakow, Phil. Mag. **14**, 198 (1932).
Stadler, Science **67**, Nr. 1723, 12; Nr. 1724, 1640.
N. Wattermann u. H. Limburg, Biochem. Zeits. **263**, 400; **266**, 429 (1933).

V.
Lichtabsorption und Fluoreszenz.

1. Allgemeines.

Als eine weitere Begleiterscheinung der Lichtabsorption tritt das Selbstleuchten des Körpers, die Fluoreszenz, auf. Wie verbreitet und mannigfaltig diese Erscheinung ist, dafür wurden schon im Teile I genügend Beweise gegeben. Uns interessiert hier nur ihr Verhältnis zu dem absorbierten Licht und ihre charakteristischen Eigenschaften. Wie die Erfahrung zeigt, tritt nur ein bestimmter Teil des absorbierten Lichtes in Form von Strahlung anderer Wellenlängen und zwar im allgemeinen größerer wieder zurück, weil die Energie eines Quants des neuen Lichtes nach dem Energiegesetze geringer, im besten Falle gleich der eines Quants des einfallenden Lichtes sein muß (Stokessche Regel). Falls die Moleküle imstande sind, bei diesem Prozesse der Transformation auch etwas von der kinetischen Energie der stoßenden Teilchen auszunutzen, so können im Fluoreszenzspektrum auch einige Linien oder Banden von kleineren Wellenlängen, d. h. größerer Frequenz und Energie, als das absorbierte Licht besitzt, auftreten. Das sind die sogenannten antistokesschen Banden. Dem Prozeß der Transformation muß der Prozeß der Absorption als Primärprozeß vorangehen, wobei meist ein Teil der absorbierten Energie in kinetische Molekularenergie, d. h. Wärme, und der andere wieder in Licht größerer Wellenlängen umgewandelt wird. Monochromatisches absorbiertes Licht kann dabei das ganze Fluoreszenzspektrum erregen. Da das Wellenlängenintervall zwischen dem absorbierten und dem erregten Licht ziemlich groß sein kann und da, wie wir gesehen haben, meist das fluoreszenzerregende Licht im Ultraviolett von 400 bis 300 mμ liegt, so erscheint das Fluoreszenzlicht meist in dem sichtbaren, nahe dem Ultraviolett liegenden

Teile des Spektrums. Deshalb ist das Fluoreszenzlicht meist blau und grün gefärbt. Gelbe und rote Fluoreszenz gehört schon zu den Seltenheiten. Es ist aber klar, daß auch ultrarote und ultraviolette Fluoreszenz existieren muß, was aber schon eine ganz große Seltenheit und bisher fast gar nicht erforscht ist. Durch das absorbierte Licht, das die Moleküle aktiviert, werden die Elektronen auf andere Bahnen geschoben oder auf irgendeine andere Weise in aktiveren Zustand übergeführt, und nach kurzer Verweilzeit, etwa 10^{-8} sek, kehrt alles wieder in den ursprünglichen Zustand zurück; dabei wird ein Teil der aufgenommenen Energie in Form von Strahlung zurückgegeben. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes F muß deshalb dem absorbierten Lichte A proportional sein, so daß im allereinfachsten Falle

$$F = kA = kJ_0\,[1 - e^{-ipc}]$$

sein muß. Die Konstante k bedeutet hier den Transformationskoeffizienten; i, p, c haben die frühere Bedeutung: Absorptionskonstante, Schichtdicke und Konzentration. Diese Formel gilt natürlich nur für das monochromatische Licht der einfallenden und absorbierten Wellenlänge. Es ist klar, daß auch bei dieser Erscheinungsklasse nicht jedes absorbierte Licht unbedingt photoaktiv sein und die Fluoreszenz erregen muß, sondern daß auch in diesem Falle, wie bei den photochemischen Prozessen und den photoelektrischen Erscheinungen, eine bestimmte Photoaktivitätszone existieren muß, was auch in der Tat der Fall ist. Auch diese Erscheinung besitzt also einen »selektiven« Charakter, und sowohl ihr Fluoreszenzspektrum als auch die Photoaktivitätszone ergeben ein typisches Bild des Selektiveffektes, d. h. eine Null-Maximum-Null-Kurve. Ob diese Photoaktivitätszone mit derselben Zone beim photoelektrischen Effekte oder mit der photochemischen Absorption der Lichtreaktionen identisch ist, kann man heute infolge des Mangels an entsprechenden Untersuchungen noch nicht sicher sagen. Man kann wohl vermuten, daß das in den meisten Fällen eintreten wird. Die definitive Lösung dieser wichtigen Frage wäre sehr erwünscht. Aus der obigen Formel geht weiter noch hervor, daß die Intensität des Fluoreszenzlichtes der Intensität des einfallenden Lichtes proportional sein muß. Die Versuche haben dies bei großen Variationen der Intensitäten auch bestätigt. Aus diesem Befund folgt auch die praktische Forderung, daß Fluoreszenzerscheinungen bei möglichst intensivem einfallendem Licht untersucht werden müssen; besonders ist das in den Fällen sehr wichtig, wo der Transformationskoeffizient klein ist und man Gefahr läuft, die Fluoreszenz bei schwachem Lichte überhaupt nicht zu fassen, was in früheren Zeiten, wo man nicht genügend tsarke Quellen für das ultraviolette Licht zur Verfügung hatte, auch sehr oft geschah. Bei dem Akt der Absorption wird das Licht vom Molekül aufgesaugt. Nun fragt es sich, ob diese Aufnahmefähigkeit

unbegrenzt ist oder nicht. Mit anderen Worten: geht die Proportionalität zwischen der Fluoreszenzintensität und der des einfallenden Lichtes nur bis zu einer bestimmten Intensität, um dann asymptotisch einem Grenzwerte zuzustreben? Es sind bisher keine Versuche darüber gemacht worden. Diese Frage zu beantworten, wäre auch, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, für die photochemischen Prozesse und die photoelektrischen Erscheinungen von Wichtigkeit. Zur quantitativen Messung des Fluoreszenzlichtes wurde von dem Verfasser eine Apparatur — »Fluorometer« genannt — konstruiert, die sich bei den Untersuchungen gut bewährt hat; deshalb sei sie hier kurz beschrieben. In einem geschlossenen Raum, s. Fig. 130 und 131, befindet sich eine Quarzlampe und ein Ventilator zur Kühlung. Gut bewährt hat sich auch die Anord-

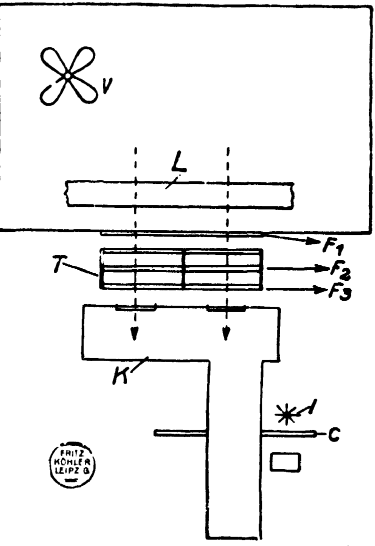


Fig. 130. Fluorometer. Schnitt von oben gesehen.

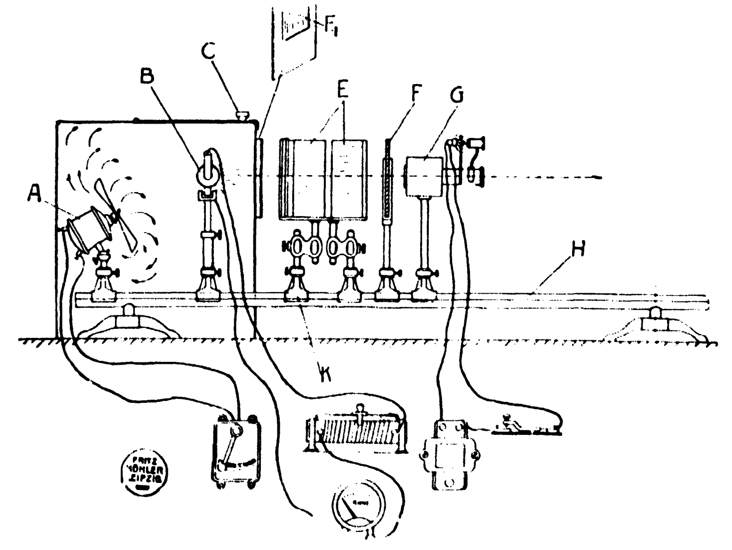


Fig. 131. Fluorometer nach Plotnikow. Schnitt von der Seite gesehen.

nung, bei der sich die Lichtquelle (Quarzlampe, einfache oder Kandembogenlampe usw.) in einem Zimmer befindet, das mit dem benachbarten Dunkelzimmer durch eine Öffnung in der Wand verbunden ist. Diese Öffnung wird mit einer 4 mm dicken Ultraviolettfilterglasscheibe der Sendlinger Optischen Glas-Werke, die nur die Linie 366 mμ durchläßt, verschlossen. Davor stehen zwei planparallele Küvetten, in denen die zwei verschieden stark fluoreszierenden Flüssigkeiten sich befinden. Dieses verschieden starke Fluoreszenzlicht läßt sich mit Hilfe des optischen Teiles eines Polarisationskolorimeters von Krüss quantitativ nach der Vertauschmethode [1]) ausmessen. Man kann mit diesem Apparat auch Absorptionskonstanten im Ultraviolett bestimmen, falls man den absorbierenden Gegenstand vor eine der Küvetten stellt und die Abschwächung der sonst gleich stark fluoreszierenden Küvetten ausmißt. Diese Apparatur, die sehr handlich ist, läßt sich auch zur Ausmessung jedes anderen Lumineszenzlichtes, wie Chemilumineszenz, Phosphoreszenz, Tribolumineszenz usw. verwenden, falls das Licht genügend stark ist. Eicht man das einfallende sowie das erregte Licht auf irgendwelche übliche Weise in absolutem energetischem Maß, so kann man die Ausbeute, d. h. den Transformationskoeffizienten der beiden Strahlungsformen, bestimmen. Es hat sich ergeben, daß sie mitunter bis 80 % gehen kann (Pringsheim, Valentiner-Rössiger, Wawilow, Jablonski und andere). Sie ist im antistokesschen Gebiete, wie es auch zu erwarten ist, viel kleiner. Sie hängt weiter von allen Faktoren ab, die die Intensität des Fluoreszenzlichts irgendwie beeinträchtigen, wie Selbstauslöschen, Temperatur, Zusätzen, Medium usw. In den Fig. 132 bis 135 sind die Fluoreszenz- und Absorptions-

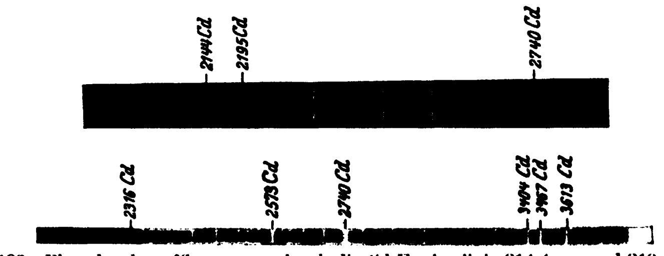


Fig. 132. Phosphordampffluoreszenz durch die Cd-Funkenlinie 214,4 mμ und 219,5 erregt.



Fig. 133. Phosphordampffluoreszenz durch Al-Funken erregt.

[1]) J. Plotnikow, Photochem. Arbeitsmethoden. Abderhaldens Handb., Heft 323 (1930).

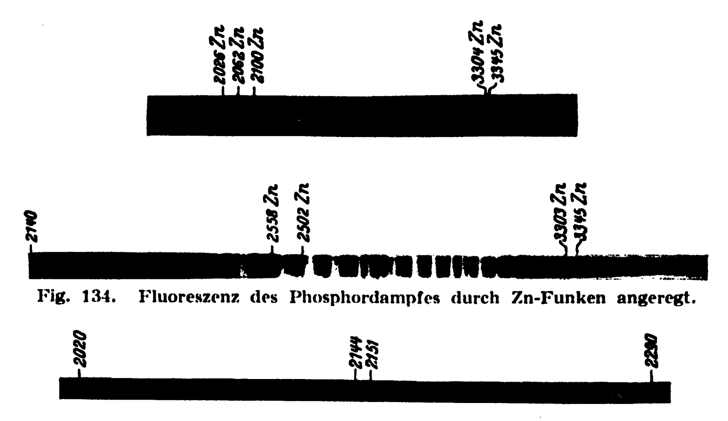


Fig. 134. Fluoreszenz des Phosphordampfes durch Zn-Funken angeregt.

Fig. 135. Absorptionsspektrum des P_2-Dampfes.

spektren des Phosphordampfes bei 600—700⁰ und $^1/_2$ mm Dampfdruck unter verschiedenen Anregungsarten angegeben. Bei Zimmertemperatur besteht der Dampf fast ausschließlich aus P_4-Molekeln, bei 900⁰ aus P_2, bei noch höheren Temperaturen aus P-Atomen. Aus den Banden kann man die Dissoziation und Anregungs-Arbeit berechnen. (Näheres dar. s. in der Arbeit von Jakowlewa [1]).)

Das Zeitintervall der Emission wurde von Wood (1921) gemessen; er hat folgende Resultate gefunden:

für Fluoreszein ..... $4 \cdot 10^{-7}$ sek
für Uranglas .... $2 \cdot 10^{-6}$ sek
für Bariumplatinzyanür $2 \cdot 10^{-6}$ sek
für Hg-Dampf .... $7 \cdot 10^{-5}$ sek.

Die einfachsten Regeln sind bei einatomigen Gasen zu erwarten, deshalb gehen wir zu ihrer Beschreibung über.

2. Resonanzstrahlung.

a) Linienfluoreszenz und sensibilisierte Fluoreszenz.

Belichten wir einen hochevakuierten Raum, in dem sich ganz reines met. Natrium befindet, mit einem parallelen, monochromatischen Strahl einer Natriumlichtquelle. Besitzt der Raum eine Temperatur von etwa 100⁰, so ist der Dampfdruck des Metalldampfes Natrium sehr gering, und wir werden einen gelben parallelen Strahl sehen, dessen Licht nur aus der gelben Natriumlinie besteht. Das heißt, daß die gelbe Natriumlinie der Lichtquelle, die von den Na-Molekeln absorbiert wird, auch gleichzeitig von diesen nach allen Richtungen ausgestrahlt

[1]) Jakowlewa, Zeit. Phys. **69**, 548 (1931).

wird. Bei 200° breitet sich der Strahl schon bedeutend aus, bei noch höherer Temperatur leuchtet bereits der ganze Dampfraum gelb, weil das ausgestrahlte Resonanzlicht die Nachbarmolekeln anregt; diese beginnen ihrerseits zu leuchten, regen die weiteren Molekeln an usw., und so breitet sich die Strahlung über den ganzen Raum aus. Bei weiterer Temperatursteigerung beginnt wiederum die Auslöschung, so daß der Strahl nur auf kurze Strecken eindringen und anregen kann, schließlich, etwa bei 300°, ist die Resonanzstrahlung nur an der Oberfläche zu sehen; es ergibt sich eine Art Streureflexion, das ist die Oberflächenfluoreszenz. Bei noch höheren Dampfdichten geht sie in die gewöhnliche metallische Reflexion über. Die Ausbeute ist bei der Resonanzstrahlung unter günstigen Umständen gleich 100%.

Diese Übertragung der Anregung kann auch auf Molekeln anderer Metalle stattfinden. So wird z. B. im Hg-Dampf sehr gut die ultraviolette Linie 254 mμ angeregt. Wenn der Hg-Dampf Thallium enthält, so werden seine Molekeln durch die Energie, die von der Hg-Linie absorbiert wird, angeregt und beginnen zu leuchten, so daß der Raum dann hellgrün in der Farbe der Thalliumlinie leuchtet. Diese Erscheinung wird auch als sensibilisierte Fluoreszenz bezeichnet. Fremdgase schwächen meistens die Resonanz-Strahlung ab. Magnetfelder schwächen ebenfalls und wirken dabei auch in sehr schwacher Intensität stark depolarisierend. Gehört die Resonanzlinie zu den Linien der Hauptserie, so können außer dieser Linie auch andere Linien von größerer Wellenlänge erscheinen, so daß das Spektrum der Resonanzstrahlung dann ein scharfes Linienspektrum darstellt. Wenn man z. B. Na mit der Linie von 330 mμ des Zn-Funkens anregt, so erscheint nicht nur die entsprechende ultraviolette Linie des Natriums die Resonanzstrahlung, sondern auch die gelbe Linie wird zum Leuchten angeregt. Bei einer Reihe von Dämpfen anderer Metalle, wie T, Cd, Pb, Zn sind ebenfalls Resonanzstrahlungen konstatiert worden. Hg-Dampf liefert bei Belichtung mit weißem Licht fast das ganze Linienspektrum des Hg im Lumineszenzgebiete. Die Abklingungsdauer der Resonanzfluoreszenz ist bei den meisten der untersuchten Metalldämpfe etwa 10^{-8} sek.

Nach dem Energieprinzip dürften bei der Fluoreszenz keine Linien mit größerer Frequenz als das Anregungslicht, d. h. mit größerer Energie pro Lichtquant, erscheinen, und trotzdem findet diese sogenannte antistokessche Erscheinung statt. Sie tritt hauptsächlich bei mehratomigen Molekeln und bei höheren Temperaturen auf. Aber auch Na gibt sie sehr leicht. Dies wird so erklärt, daß die noch dazu erforderliche Energie von den nicht angeregten Molekeln (aus ihrem kinetischen und anderen Energievorrat) beim Zusammenstoß aufgenommen wird. Durch weitere Absorption des Lichtes werden diese energieärmer gewordenen Molekeln wieder in ihren früheren Zustand gebracht.

b) Bandenfluoreszenz.

Anders als bei der Linienfluoreszenz erscheint bei Anregung von komplizierter gebauten Molekeln eine Serie von schmalen Banden, die bei starker Auflösung in dichte Liniengruppen aufgelöst werden können. Die anregende Linie tritt hier nicht auf. Das Fluoreszenzlicht folgt der Stokesschen Regel, doch können auch hier unter Umständen antistokessche Banden auftreten. Bei kleineren Molekeln zeigen sich Übergangserscheinungen, wie bei O_2, Selen, Schwefel, Tellur. So ergibt z. B. Sauerstoff im Intervall von 192 bis 183 mμ ein Fluoreszenzspektrum, das aus 5 Banden besteht. Das Absorptionsspektrum von O_2 liegt im Intervall von 175 bis 130 mμ und besteht ebenfalls aus scharfen Banden. Schwefel fluoresziert von 285 mμ angefangen bis ins Blau-violett hinein und ergibt etwa 135 Banden. Die stärkste Fluoreszenz erhält man zwischen 400—500° C, wo am stärksten der Zerfall in S-Atome eintritt. Wasser gibt zwei Fluoreszenzbanden bei 206 und 281 mμ, falls es mit der Wellenlänge 130 mμ angeregt wird.

Ein charakteristisches Fluoreszenzbandenspektrum zeigt Benzoldampf, das ganz im Ultraviolett (von 254 mμ bis 308 mμ) liegt und aus einer Serie scharfer Banden besteht. Beim festen Benzol (— 50°) werden sie verschwommen. Auch bei — 190° hat man keine besondere charakteristische Änderung konstatiert, weil trotz der verschiedenen Aggregatzustände die Molekularstruktur unverändert bleibt. Je komplizierter die Molekel ist, desto verwaschener treten die Banden auf und desto schwerer ist es, irgendwelche spektrale Regeln aufzufinden.

Die Fluoreszenz des gasförmigen Formaldehyds wurde zuerst von Herzberg und Franz und danach von Gradstein näher untersucht. Der Dampfdruck variierte von 50 bis 100 mm; jede Absorptionsbande regte das ganze Fluoreszenzbandenspektrum an, das sich von Grün bis Ultraviolett erstreckte. Die Hauptabsorptionsbanden sind die, die bei etwa 353 mμ, 340 mμ und 327 mμ liegen. Da die intensiven Hg-Linien, wie 366 mμ, 334 mμ, 313 mμ zwischen diesen Banden liegen, so wird die Fluoreszenz durch die Quarzlampe nicht erregt; dagegen ist die Fluoreszenz dieselbe, unabhängig davon, ob man sie mit Kohlenbogen, Cu-, Ni-Bogen oder Thalliumfunkenlicht erregt, weil dort die Linien mit den Absorptionsbanden sich decken. Das ist ein gutes Beispiel dafür, daß man bei der Beurteilung der Resultate, die nur mit der Quarzlampe erhalten worden sind, vorsichtig sein muß.

[1]) Herzberg und Franz, Zeit. Phys. **76**, 720 (1932). Gradstein, Zeit. phys. Chem. **22**, 384 (1933).

3. Fluoreszenzspektrum als Spiegelbild des Absorptionsspektrums.

Lewschin hat die interessante Feststellung gemacht, daß das Fluoreszenzspektrum und das Absorptionsspektrum in allen von ihm und anderen untersuchten Fällen sich wie Spiegelbilder verhalten. Die erste qualitative Andeutung dafür wurde schon von Nichols und Merrit im Jahre 1910 gemacht. Am besten läßt sich das durch das

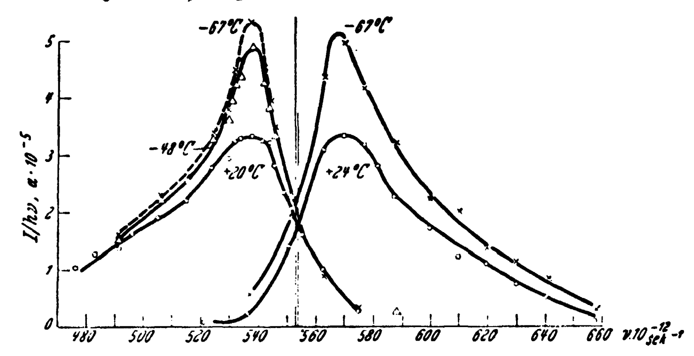


Fig. 136. Fluoreszenz und Absorption als Spiegelbilder nach Lewschin.

Diagramm Fig. 136 veranschaulichen, wo die Verhältnisse für Rhodamin 6 G extra angegeben sind. Die linke Kurvengruppe gibt die Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen und die rechte die Kurven der Absorptionskonstanten. Bei der ersten Gruppe wurde der Quotient $J/h\nu$ aus der Zahl der ausgesandten Quanten, d. h. der Intensität J, und der zugehörigen Quantgröße $h\nu$ als Ordinate aufgetragen, bei der zweiten die Absorptionskonstante, deren Maßstab entsprechend geändert ist, damit beide Größen auf ein Diagramm kommen und verglichen werden können. Abszissen sind die Frequenzen. Aus dem Diagramm sieht man, wie die Absorption, von längeren Wellen angefangen, steil zum Maximum aufsteigt und dann flach zum ultravioletten Ende hin abfällt. Die Fluoreszenz gibt genau das umgekehrte Verhalten, d. h. ein Spiegelbild. Spiegelgrenze sind die Linien, wo die beiden Kurventypen sich schneiden; man kann sie auch als Symmetrielinie bezeichnen; die ihr zukommende Frequenz nennen wir ν_0. Wenn wir die Frequenz symmetrischer Punkte auf der Fluoreszenzkurve durch ν_f und auf der Absorptionskurve durch ν_a bezeichnen, so muß die Beziehung bestehen:

$$\nu_a + \nu_f = 2\,\nu_0$$

Wir können diese Gleichung auch so umformen, daß

$$\nu_a - \nu_f = \Delta\nu = 2\,(\nu_a - \nu_0)$$

ist, und wir müßten dann eine Serie von geraden Linien erhalten, falls wir $\Delta \nu$ und ν_a in ein Diagramm eintragen, was auch in der Tat zutrifft, wie Fig. 137 zeigt.

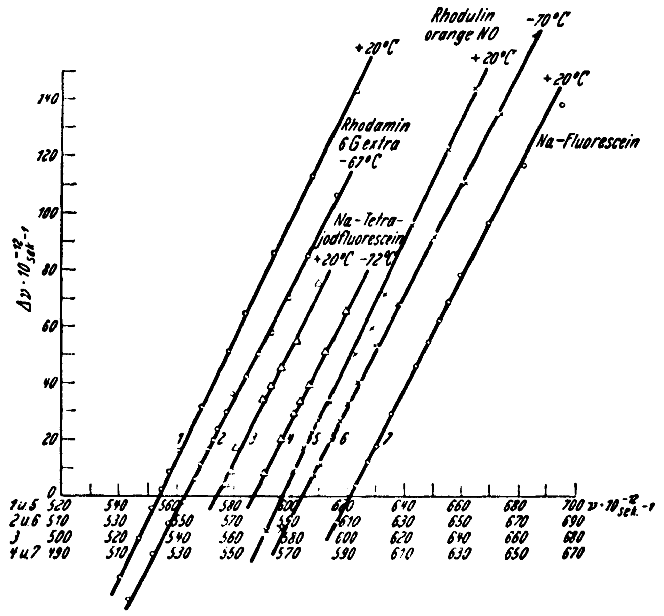


Fig. 137. Symmetriekurven der Fluoreszenz nach Lewschin.

Die Kurven Fig. 137 zeigen uns weiter, daß die Fluoreszenz wie auch die Ausbeute im Verhältnis zu der absorbierten Lichtenergie mit abnehmender Temperatur wächst. Bei stark fluoreszierenden Körpern kann die Ausbeute bei tiefen Temperaturen bis 100% betragen. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist sie etwa 50—60%. Die schwach fluoreszierenden Körper ergeben eine Ausbeute von etwa 10%. Bei abnehmender Temperatur nähern sich die beiden Kurvenmaxima ein wenig, aber nicht so stark, daß sie bei sehr tiefen Temperaturen zusammenfallen. Auch die Symmetrielinie verschiebt sich ein wenig nach den kleineren Frequenzen. Daß nicht immer 100% Ausbeute erhalten wird, kann man auf eine innere Selbstauslöschung der Fluoreszenz zurückführen, von der im nächsten Kapitel die Rede sein wird; dabei verändern sich die beiden Spektren gleichmäßig. Bei Zusatz fremder Stoffe, die die Absorption wenig beeinflussen, aber die Fluoreszenz stark abschwächen, handelt es sich um die äußerliche Auslöschung durch Stöße zweiter Art. Die ganze Fluoreszenzkurve wird kleiner, doch ergibt sich bei Vergrößerung auf den früheren

Maßstab das frühere Spiegelbild wieder. Das Verhältnis des Emissionsvermögens und des Absorptionsvermögens (also der Zahl der emittierten und der absorbierten Quanten) für die symmetrischen Punkte (Frequenzen) der beiden Kurven ist konstant und kann als eine charakteristische Größe für den Stoff bei der entsprechenden Temperatur, Lösungsmittel usw. angesehen werden. Man kann aus diesem Grunde das Fluoreszenzspektrum aus dem Absorptionsspektrum berechnen, falls man einige Punkte bestimmt hat, und es auch für andere Temperaturen rekonstruieren. Als ein weiteres Beispiel kann das Diphenyloctatetraen, das von Hausser untersucht worden ist, dienen. In der

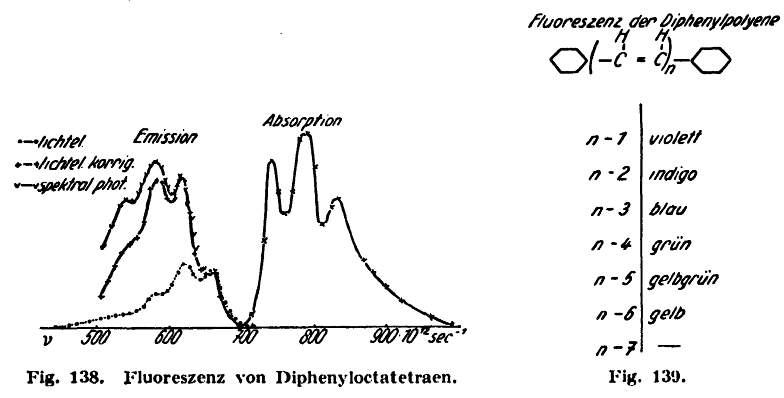


Fig. 138. Fluoreszenz von Diphenyloctatetraen.

Fig. 139.

Fig. 138 sind die Fluoreszenzlicht- und die Absorptionskurven wiedergegeben. In der Fig. 139 ist die Änderung der Fluoreszenzlichtfarbe der Diphenylpolyenreihe angegeben, deren Absorptionsspektrum wir auf der S. 132 kennengelernt haben.

4. Das Selbstauslöschen der Fluoreszenz.

Bei der Fluoreszenz tritt eine ihr eigentümliche Erscheinung auf, die darin besteht, daß mit der Vergrößerung der Konzentration, d. h. der Zahl leuchtender Molekeln, anfangs ein normales Ansteigen der Intensität des Fluoreszenzlichtes stattfindet, das bis zur Erreichung der vollen Absorption andauert, wie es nach der Formel

$$F = kJ_0\,[1 - e^{-ipc}]$$

auch sein muß. Bei gewissen Konzentrationen erreicht die Absorption ihr Maximum und bleibt konstant. Die Fluoreszenz, die dabei die Intensität

$$F_m = kJ_0$$

erreicht, bleibt bei weiterer Vergrößerung der Konzentration eine Zeitlang auch konstant und beginnt sich dann abzuschwächen oder, wie

man zu sagen pflegt, sich selbst auszulöschen. Dieses Selbstauslöschen kann mitunter bis zum vollen Aufhören der Fluoreszenz vor sich gehen. Diese Verhältnisse lassen sich am besten durch das Diagramm Fig. 140

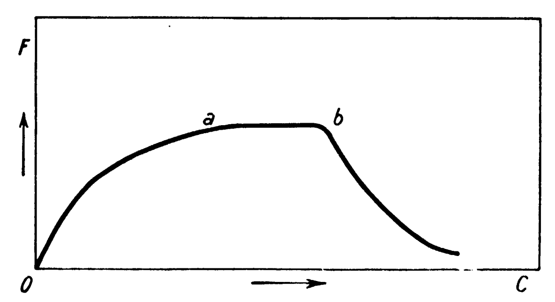


Fig. 140. Das Selbstauslöschen der Fluoreszenz.

(auch Konzentrationsauslöschung genannt) veranschaulichen. Der Verlauf des ersten Teils der Gesamtkurve wird durch die obige Gleichung wiedergegeben. Der zweite Teil, das Gebiet des Selbstauslöschens, wird in einigen Fällen gut durch die Gleichung von Perrin $F = F_m e^{-\alpha c}$, die auch für Zusatz fremder Stoffe stimmt, wiedergegeben; besser stimmt in den meisten Fällen die Banowsche Formel $F = F_m e^{-\alpha\sqrt{c}}$ mit den Tatsachen überein. In diesen Formeln bedeuten F_m das Maximum der Fluoreszenzintensität, α die Konstante des Selbstauslöschens und c die Konzentration. Das Selbstauslöschen wird durch die Stöße zweiter Art erklärt. Deshalb müssen alle Faktoren, wie Temperatur, Konzentration, Medium, Zusatz fremder Körper usw., die die Zusammenstöße der Molekeln beeinflussen, auch auf diese Erscheinung einwirken. Besonders charakteristisch ist die Wirkung der Fremdkörper. Manche wirken so desaktivierend auf die fluoreszierenden Molekeln, daß sie mitunter auch eine sehr starke Fluoreszenz zum Auslöschen bringen können. So haben West, Müller und Jette und später Weber gefunden, daß Zusatz von Jodiden und Nitraten, d. h. des Jodions und des Nitrations, sehr stark die blau-violette Fluoreszenz von Chininsulfat und Natriumnaphthionat auslöscht. Die anderen Anionen wirken schon schwächer, und ihre Wirkung kann durch folgende Reihenfolge, die aber bei verschiedenen Autoren verschieden ist, $NO_3 > J' > Br' > Cl' > SO_4''$ (nach Weber) charakterisiert werden. Diese Eigenschaft scheint mit der Hydration der Ionen in Verbindung zu stehen, indem die stark hydratisierten Ionen schwächer auslöschend wirken, weil ihre Stoßkraft oder, man könnte sagen, ihre Lebendigkeit geringer ist. Sie nähern sich in ihrer Wirkung der des reinen Wassers. Von den Kationen wirken stark auslöschend die Metalle der Gruppe 8 $Cu^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} > Ag^{\cdot}$ in der angegebenen Reihenfolge.

Es ist klar, daß die Nitrate dieser Metalle dann noch stärker wirken müssen. Eine aktivierte Molekel muß auch im chemischen Sinne aktiver sein und umgekehrt. Deshalb war zu erwarten, daß die Stoffe, die die Fluoreszenz desaktivieren, d. h. auslöschend wirken, auch auf die photochemischen Reaktionen hemmend wirken werden. Das trifft auch in der Tat zu, wie aus S. 193 zu ersehen ist.

Baxter hat gezeigt, daß Spuren von CO_2 (0,02 mm) die schöne rot-gelbe Fluoreszenz von NO_2, die mit blauem Lichte erregt wird, stark abschwächen können. Manche Stoffe wirken auslöschend in ganz kleinen Mengen, die in der Größenordnung der katalytischen Wirkungen liegen. Da aber diese Stoffe auch die photochemische Aktivität ebenso beeinflussen können, so können sie als negative photochemische Katalysatoren aufgefaßt werden, obgleich ihre Wirkung eigentlich keine chemische, sondern eine rein physikalische ist.

Außer dieser molekularkinetischen, abschwächenden Ursache kann auch ein starkes Magnetfeld dieselbe Wirkung hervorrufen; das hat W. Steubing im Jahre 1913 gefunden, und viele andere Forscher haben es weiter verfolgt. Turner hat quantitative Messungen am Joddampf mittels eines Magnetfelds von 12000 Gauß in 1 cm Schichtdicke angestellt. Das Auslöschen beginnt von einer bestimmten Wellenlänge an, erreicht ein Minimum, um dann wieder etwas zu steigen. Die herrschenden Verhältnisse erkennt man am besten aus dem Diagramm Fig. 141. Diese Erscheinung tritt deutlich nur bei kleinen Drucken auf. Bei höheren wird sie durch das Auslöschen durch die Stöße zweiter Art schon überdeckt. R. Smoluhovsky hat bei 20000 Gauß 35% Auslöschung auch beim Tellurdampf konstatiert.

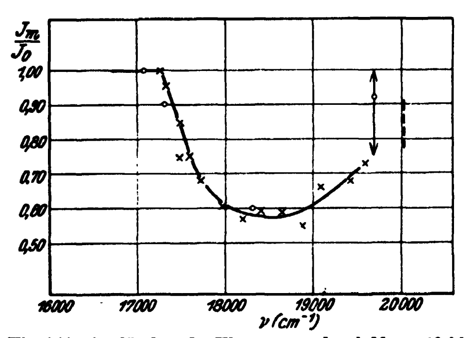


Fig. 141. Auslöschen der Fluoreszenz durch Magnetfeld.

Die obige Gleichung vereinfacht sich, falls das Produkt ipc entweder infolge sehr schwacher Absorption, d. h. sehr kleiner i-Werte, oder sehr geringer Konzentration oder infolge des Zusammentreffens beider Faktoren sehr klein ist. Dann kann man auf die bekannte Weise die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln, d. h.

$$e^{-ipc} = 1 - ipc + \cdots$$

nehmen. Dann erhalten wir

$$F = kipJ_0c,$$

d. h. daß das Fluoreszenzlicht einfach proportional der Konzentration wächst.

Das Selbstauslöschen wird dann viel schwächer auftreten und die Fluoreszenzkurve wird nicht die einfache charakteristische Gestalt besitzen, wie es in Fig. 140 dargestellt ist. Der Zusatz von Fremdkörpern kann aber ebenso stark wirken wie im normalen Fall. Smoluhovsky hat ähnliche Messungen am Tellurdampf angestellt.

Die Temperatur kann je nach Umständen, wie es Banow gezeigt hat, das Selbstauslöschen bei Elektrolytzusatz steigern, aber auch vermindern. Das Fluoreszenzauslöschen kann selbstverständlich auch durch andere Gründe hervorgerufen werden, z. B. falls ein zugesetzter Körper durch den fluoreszierenden Körper photochemisch aktiviert und verändert wird. Dann wird die absorbierte Energie auf die chemische Arbeit verwendet und kann nicht mehr als Licht zurückstrahlen. So hat z. B. Trümpler gefunden, daß die Fluoreszenz von Uranylsalzen durch Zusatz von Oxalsäure, die sich dabei zersetzt, vernichtet wird. Kautsky und Hirsch haben gezeigt, daß das an Kieselsäure adsorbierte Trypoflavin in Abwesenheit von O_2 hell-grün fluoresziert. In Gegenwart von O_2 hört das Leuchten auf. Nach Entfernen von O_2 durch Evakuieren oder chemische Bindung mit Isoamylamin wird die Fluoreszenz wieder hervorgerufen. Ähnlich verhalten sich Benzoflavin, Euchrysin B 3 R, Rheonin A, Rhodulin gelb, Isochinonin rot, Rhodamin, Eosin. Auch Chlorophyll und Hämatoporphyrin zeigen diese Effekte. Ähnliche Wirkung, aber im Ultrarot etwa bei 800 mμ, hat Gaffron bei einem chlorophyllähnlichen Farbstoff, der aus dem roten Schwefel-Bakterium (Thiocystis) extrahiert wurde, konstatiert. Die O_2 stark bindende Wirkung von Isoamylamin wurde von Gaffron gefunden. Scheinbar bildet sich dabei ein labiles Peroxyd, auf das von dem fluoreszierenden Farbstoff die absorbierte Energie übertragen wird. Die weiteren Versuche von Kautsky und Mitarbeitern haben gezeigt, daß das durch Fluoreszenz aktivierte O_2 auf eine bestimmte Entfernung auf den O_2-Akzeptor einwirkt. Interessante Versuche wurden auch mit Rubren angestellt, das hellgelb leuchtet. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß eine Molekelaktivierung auch ohne Licht eintreten kann, wie Oberhauser und Hensinger nachgewiesen haben. Wenn ein Teil der Oxalsäure durch Permanganat oxydiert wird, so erhält der andere Teil besondere Eigenschaften; er kann z. B. $HgCl_2$ zu HgCl reduzieren und andere ähnliche Reaktionen herbeiführen. Ein Teil der freigewordenen Reaktionsenergie wird also zur Aktivierung des anderen Teils der Oxalsäure verwendet. Dieser aktive Zustand dauert eine Weile an (bis 24 Stunden), um dann abzuklingen. Bei den photochemischen Reaktionen können mitunter beide Aktivierungsarten gleichzeitig auftreten, was natürlich die Vorgänge kompliziert und ihr Studium sehr erschwert.

5. Fluoreszenz, Medium und Konstitution.

Da, wie gesagt, die Fluoreszenz nur eine Begleiterscheinung, d. h. einen Folgeeffekt der Lichtabsorption darstellt, so gilt alles, was in Kap. III S. 125 über Lichtabsorption und Medium, Lichtabsorption und Konstitution gesagt ist, auch für sie. Auch hier kann das Medium mitunter einen starken Einfluß haben; das läßt sich sehr schön z. B. an Dimethylnaphtheuredin (von O. W. Witt hergestellt) zeigen, dessen Zusammensetzung die folgende ist

$$C_{18}H_{15}N_3 = C_{10}H_6NNC_6H_3N\ (CH_3)_2.$$

In der Tabelle 17 sind die hier obwaltenden Verhältnisse wiedergegeben.

Tabelle 17.

Lösungsmittel	Leuchtfarbe	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
Ligroin	grün	1,86
Benzol	grünlich-gelb	2,26
Äther	,, ,,	4,36
Oxalsäurediäthylester	,, ,,	4,95
Benzoesäureäthylester	gelb	6,04
Pyridin	,,	8,08
Azeton	orangegelb	20,1
Äthylalkohol	orange	21,7
Methylalkohol	rotorange	32,5

Wie zu ersehen, folgt die Veränderung der Leuchtfarbe einigermaßen der Änderung der Dielektrizitätskonstante, aber die Lichtabsorption nicht. Dann muß man noch in solchen Fällen berücksichtigen, daß die Eigenfarben des Körpers oder des Lösungsmittels hier mitspielen, indem sie selektiv einen Teil des Fluoreszenzlichtes absorbieren und dadurch den Farbton ändern können. Derartige charakteristische Änderungen der Fluoreszenzfarbe mit dem Lösungsmittel ergeben auch viele andere Farbstoffe, hier sei nur noch Resorufin und Aminophenylphentriazon erwähnt. Als ein charakteristisches Beispiel für die Änderung der Fluoreszenz mit der Konstitution kann die Fluoreszenz der Diphenylpolyene dienen, die von Hausser untersucht und deren Absorption schon auf S. 132 Kap. 3 beschrieben ist. Man beobachtet ein regelmäßiges Verschieben des Emissionslichtes mit der Zahl der Doppelbindungen, wie aus der Fig. 139 S. 190 zu ersehen ist.

Die Ausbeuten variieren ebenfalls mit dem Lösungsmittel, wie Wawilow gezeigt hat. Zur Illustration der Verhältnisse seien seine Resultate in Form der Tabelle 18 kurz zusammengestellt. Die Konzentration der Farbstoffe variiert von 10^{-5}—10^{-6}gr pro Liter.

Tabelle 18.

Fluoreszenzausbeuten.

Substanz u. Lösungsmittel	Ausbeute in %	Substanz u. Lösungsmittel	Ausbeute in %
Fluoreszein in Wasser	80	Rhodamin 5 G in Wasser	50
„ in Methylalkohol	74	„ 5 G „ „	37
„ in Äthylalkohol	66	„ B „ „	25
Magdalarot in Alkohol	54	Eosinblau	15
		Acridinrot	8
		Uranglas	23

Schmelzkristalle aus KCl + TlCl ergeben bei Erregung mit dem ultravioletten Lichte von 210—250 mμ eine starke Fluoreszenz im ultravioletten Teil des Spektrums mit einem Maximum bei 300 mμ, die etwa 80% der ganzen Strahlung ausmacht, wie Bünger gefunden hat. Der Rest erstreckt sich auf den sichtbaren Teil bis 470 mμ. Werden die Thallium-Kalium-Chloridkristalle mit Licht von 190—210 mμ erregt, so ergeben sie eine Phosphoreszenz.

Charakteristische, scharfe Banden im Fluoreszenzlicht ergeben nach Tomaschek und Deutschbein die seltenen Erden, im festen Zustand sowohl als auch in Lösungen, bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei — 180°, wo die Banden nur schärfer werden, wo also der Träger der Fluoreszenz das Metallion ist. Europium gibt z. B. scharf rote Banden, die fast linienartig aussehen. Besonders stark ist die Bande 614 mμ. Terbium gibt Banden im Grün usw. Werden diese Substanzen in fremden Körpern durch Schmelzen eingebettet wie in Sr- oder Ca-Verbindungen, so erhält man eine Phosphoreszenz, deren Spektrum dem der Fluoreszenz sehr ähnlich ist.

Auch die physikalische Struktur scheint einen Einfluß auf die Fluoreszenz auszuüben. So haben z. B. Beutel und Kutzelnigg folgende Beobachtungen an ZnO gemacht. Wird dieses aus $Zn(CH_3)_2$ durch Fällung hergestellt, aber nicht geglüht, so fluoresziert es in seiner rein weißlichen Farbe (was auch Körner, Diss. Greifswald 1930, beobachtet hat). Das reine Merck-Präparat leuchtet gelb-grün, aus Nitraten hergestellt in Kreßfarbe, aus $ZnCO_3$ bei 300° dunkelbraun, bei 800° oliv und bei 182° kreß; Zinkweiß leuchtet grün (bei Anwesenheit von H_2 geglüht). Da man alle Sorgfalt auf die Reinheit der Präparate gelegt hat, so scheint doch die verschiedene Molekularstruktur die Ursache dieser Farbänderung zu sein. Tiede und Lüders haben die Fluoreszenz von Al_2O_3, das mit verschiedenen Metalloxyden verunreinigt ist, untersucht und mit der Fluoreszenz der Edelsteine verglichen. Kutzelnigg hat die Fluoreszenz von MgO, festem CO_2,

CuJ, As_2O_3, Al_2O_3 unter verschiedenen Versuchsbedingungen näher untersucht. Nach Grumbach und Riballier rührt die gelbe Fluoreszenz von Na(OH) und KOH von Spuren von Karbonaten und die blaugrüne von Formiaten her. Es sei hier noch auf ein eigenartiges Verhalten von Kalomel, das von J. Plotnikow beobachtet wurde, hingewiesen. Kalomel leuchtet normal stark orange-rot. Wird aber Edersche Lösung ($HgCl_2$ + Ammoniumoxalat) im Dunkeln mit U.V.-Licht belichtet, so scheidet sich Kalomel aus, aber es leuchtet nicht, auch wenn es getrocknet wird. Nur wenn es geglüht wird, erhält es seine Leuchtkraft in derselben Farbe wieder, aber sehr schwach.

Eine umfangreiche Literaturzusammenstellung findet man im Handb. d. Experimentalphysik, Bd. **23**, Teil I (1932) — Abhandlung von Pringsheim — und Teil 2, 897 (1928) — Abhandlung von Lenard, Schmidt und Tomaschek (s. auch S. 54, Kap. 3, Teil I).

Literatur zum Kapitel V.

A. Banow, Zeit. Phys. **64**, 121 (1930); Zeit. phys. Chem. **163**, 172 (1933).
W. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 3920 (1930).
E. Beutel und Kutzelnigg, Wiener Monatshefte d. Chem. **61**, 69 (1932).
H. Gaffron, Bioch. Zeits. **179**, 171 (1926); Ber. Ber. **63**, 1000 (1930); **68**, 1409 (1935).
Grumbach und Riballier, C. R. **198**, 70 (1934).
K. Hausser, Zeit. techn. Phys. **15**, 10 (1934); Z. ph. Ch. **29**, 417 (1935).
Jablonski, Acta Physica Polonica II, 98 (1933); Nature **131**, 839 (1933).
H. Kautsky und Mitarb., Ber. Ber. **64**, 2677 (1931); **66**, 1588 (1933); **68**, 252 (1935).
A. Kutzelnigg, Zeit. anorg. Chem. **208**, 29 (1932); Wien. Anzeiger, 291 (1933).
W. Lewschin, Zeit. Phys. **72**, 368, 382 (1931); **43**, 230 (1927).
F. Oberhauser und Hensinger, Ber. Ber. **61**, 521 (1928); Lieb. Ann. **470**, 111 (1929).
F. Perrin, Jour. phys. u. Radiol. **7**, 390 (1926); Journ. Chim. phys. **25**, 531 (1928); C. R. **184**, 1120 (1927); **182**, 929 (1926); **186**, 428 (1928); **192**, 1727 (1931).
J. Plotnikow, Photogr. Korresp. **68**, 211 (1932).
R. Smoluhovsky, Nature, **131**, 914 (1933); Zeit. Phys. **85**, 191 (1933).
W. Steubing, Verh. deut. phys. Ges. **15**, 1181 (1913); Ann. Phys. **33**, 553 (1910); **58**, 55 (1919); **64**, 673 (1921).
E. Tiede und Lüders, Ber. Ber. **66**, 1681 (1933).
Tomaschek und Deutschbein, Phys. Zeit. **34**, 374 (1933).
Trümpler, Zeit. phys. Chem. **90**, 985 (1915).
Turner, Zeit. Phys. **65**, 464 (1930); Phys. Rev. **38**, 574 (1931); **41**, 627 (1932).
S. Wawilow, Zeit. Phys. **53**, 165 (1929); **50**, 52 (1928); **69**, 100 (1931); **42**, 311 (1927); **26**, 266 (1924).
— und Lewschin, Zeit. Phys. **48**, 397 (1928).
West, Jette und Müller, Proc. Roy. Soc. **121**, 297, 299, 313 (1928).
K. Weber, Zeit. phys. Chem. **15**, 18 (1931); **25**, 363 (1934); **30**, 69 (1935) (mit voller Literaturzusammenstellung über Selbstauslöschen).
Valentiner und Rössiger, Zeit. Phys. **36**, 81 (1926).

VI.

Lichtabsorption und chemische Umsetzung.

1. Photochemische Absorption.

Einleitung.

Wie in den vorigen Kapiteln IV und V erläutert wurde, wird die vom Körper aufgenommene Strahlungsenergie auf verschiedene Weise umgewandelt, man könnte sagen, verarbeitet. In diesem Kapitel wollen wir die Frage näher diskutieren, in welchem Teile des Spektrums die absorbierte Energie in chemische umgewandelt wird. Die Lichtabsorption ist meist mit der gleichzeitigen Umwandlung in Wärme verbunden. Den Teil der absorbierten Lichtenergie, der in Wärme umgewandelt wird, wollen wir als »thermische Absorption« und den anderen, der für chemische Prozesse ausgenutzt wird, als »photochemische Absorption« bezeichnen. Diese Einteilung, die Bezeichnung und die Voraussage der Existenz der photochemischen Absorption wurde zuerst von Plotnikow im Jahre 1912 bekanntgegeben [1]).

Hier handelt es sich wiederum nur um einen Spezialfall des Gesetzes der Erhaltung der Energie, indem die Strahlungsenergie vorwiegend in chemische umgewandelt wird. Daß nur die absorbierte Energie chemisch wirken kann, wurde, wie gesagt, schon 1817, d. h. lange vor der Entdeckung des Energiegesetzes selbst, vom Baron Theodor von Grotthuss aus Kurland entdeckt. Die erste quantitative Fassung in ganz allgemeiner Form wurde von van't Hoff im Jahre 1904 und die weitere Präzisierung von Plotnikow, Lasarew u. a. in den folgenden Jahren gegeben. Da die photochemischen Prozesse selten ganz rein und einheitlich verlaufen, sondern meist von einer Reihe von Sekundärprozessen begleitet werden, so ist es nicht immer leicht, die wahre photochemische Reaktion experimentell herauszuschälen. Tut man das nicht, so müssen sich selbstverständlich scheinbare Unstimmigkeiten mit dem Grundgesetze ergeben, was manchen Forschern, denen das Gesetz der Energieerhaltung noch nicht ganz geläufig und vertraut ist, Anlaß gibt, auch an dem photochemischen Absorptionsgesetz von Grotthuss-van't Hoff zu zweifeln oder ihm nur eine beschränkte Gültigkeit zuzuerkennen. Dieses photochemische Absorptionsgesetz besagt zwar, daß chemisch nur das absorbierte Licht wirken kann, behauptet aber damit nicht, daß jedes absorbierte Licht chemisch wirken muß. Das Absorptionsgesetz befaßt sich nur mit der quantitativen energetischen Seite des Problems, indem es besagt, daß, wenn einmal das Licht chemisch wirkt, seine Wirkung der absorbierten Lichtenergie proportional ist. Es ist deshalb notwendig, die Eigen-

[1]) J. Plotnikow, Photochemische Studien, russ. Monogr. Moskau (1912).

anwenden, weil es nur für diesen Streifen und nicht für die thermische oder die Gesamtabsorption gültig ist. Es ist weiter von großer Wichtigkeit festzustellen, ob die Photoaktivitätszonen für photoelektrische Effekte, für Fluoreszenz und für photochemische Vorgänge ganz identisch sind oder nicht, und, falls sie es nicht sind, in welchem quantitativen Verhältnis sie alle zueinander stehen. Weiter ist es wichtig zu wissen, ob alle drei Vorgänge gleichzeitig eintreten können oder ob das Vorhandensein des einen das Auftreten der anderen ausschließt.

Jetzt wollen wir als Beispiele einige Versuche beschreiben, die von Plotnikow und Karschulin ausgeführt worden sind.

a) Demonstrationsversuch.

Zur Demonstration kann man mit Erfolg das grüne Ferrizitratsalz von der Zusammensetzung:

$$5\,FeC_6H_5O_7\,2[NH_4]_3C_6H_5O_7[NH_4]C_6H_7O_7 + 2\,H_2O$$

verwenden, das bei den Lichtpausverfahren vielfach benutzt wird. Von allen Eisensalzen wird es als das lichtempfindlichste angesehen. Zuerst stellt man mittels des Quarzspektrographen ein Absorptionsdiagramm dieses Salzes auf die bekannte Weise her. Danach bestreicht man den freien Teil der Platte mit der konzentrierten Lösung dieses Salzes, legt die Platte wieder in den Spektrographen und macht eine oder mehrere lange Expositionen. In den Teilen des Spektrums, gegen die das Salz lichtempfindlich ist, erfolgt eine Veränderung, die man durch Bestreichen oder Baden mit einer Ferrizyankaliumlösung sichtbar machen kann. Diese Stellen werden blau, und je stärker die Wirkung

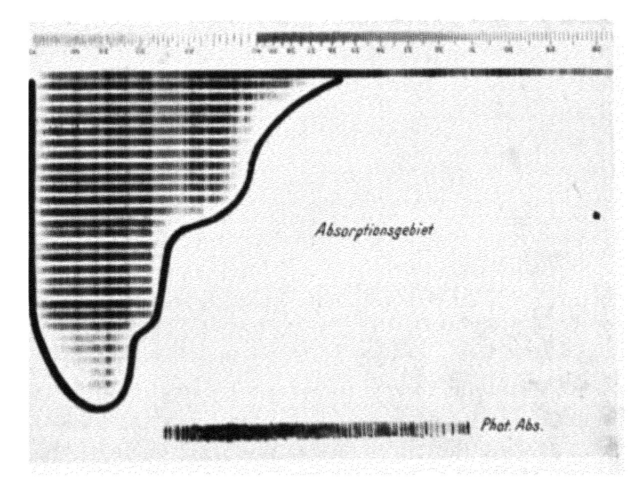


Fig. 142. Photochemische und thermische Absorption von grünem Ferriammoniumzitrat.

anwenden, weil es nur für diesen Streifen und nicht für die thermische oder die Gesamtabsorption gültig ist. Es ist weiter von großer Wichtigkeit festzustellen, ob die Photoaktivitätszonen für photoelektrische Effekte, für Fluoreszenz und für photochemische Vorgänge ganz identisch sind oder nicht, und, falls sie es nicht sind, in welchem quantitativen Verhältnis sie alle zueinander stehen. Weiter ist es wichtig zu wissen, ob alle drei Vorgänge gleichzeitig eintreten können oder ob das Vorhandensein des einen das Auftreten der anderen ausschließt.

Jetzt wollen wir als Beispiele einige Versuche beschreiben, die von Plotnikow und Karschulin ausgeführt worden sind.

a) Demonstrationsversuch.

Zur Demonstration kann man mit Erfolg das grüne Ferrizitratsalz von der Zusammensetzung:

$$5\,FeC_6H_5O_7\,2[NH_4]_3C_6H_5O_7[NH_4]C_6H_7O_7 + 2\,H_2O$$

verwenden, das bei den Lichtpausverfahren vielfach benutzt wird. Von allen Eisensalzen wird es als das lichtempfindlichste angesehen. Zuerst stellt man mittels des Quarzspektrographen ein Absorptionsdiagramm dieses Salzes auf die bekannte Weise her. Danach bestreicht man den freien Teil der Platte mit der konzentrierten Lösung dieses Salzes, legt die Platte wieder in den Spektrographen und macht eine oder mehrere lange Expositionen. In den Teilen des Spektrums, gegen die das Salz lichtempfindlich ist, erfolgt eine Veränderung, die man durch Bestreichen oder Baden mit einer Ferrizyankaliumlösung sichtbar machen kann. Diese Stellen werden blau, und je stärker die Wirkung

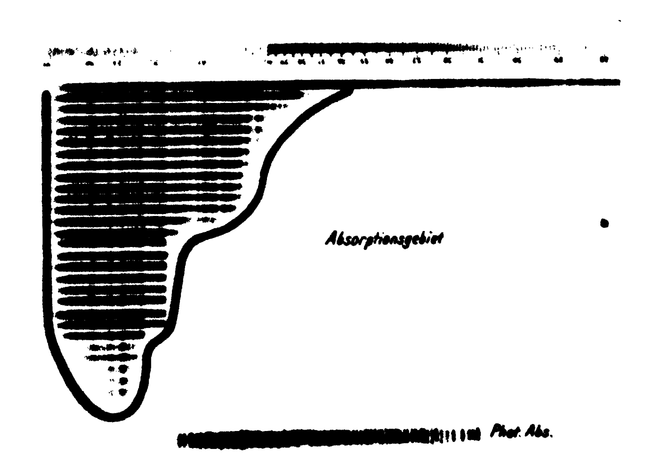


Fig. 112. Photochemische und thermische Absorption von grünem Ferriammoniumzitrat.

war, desto intensiver ist das Blau. So erhält man nicht nur die Ausbreitungszone der photochemischen Absorption, sondern auch ihr Maximum, und das Photogramm kann man im großen Auditorium projizieren. In der Fig. 143 ist solch ein Photogramm abgebildet. Die photochemische Wirkung beginnt an der Stelle der kleinsten Absorption, etwa bei 500 mμ, wo sich zwei Absorptionsstreifen des langwelligen und des sichtbaren Teils des Spektrums schneiden. Dann erreicht sie ihr Maximum etwa bei 400 mμ und fällt bis zu 315 mμ ab, obgleich sich die allgemeine Absorption in noch verstärktem Maße ins Ultraviolett ausbreitet. Das ist schon das Gebiet der fast reinen thermischen Absorption. Bei sehr langen Expositionen kann man auch im äußersten Ultraviolett eine geringe Zersetzung des Salzes feststellen.

b) Grünes und braunes Ferriammoniumzitrat.

In der Fig. 143 sind die Photogramme für die allgemeine und für die photochemische Absorption des grünen Salzes angeführt. Die Absorp-

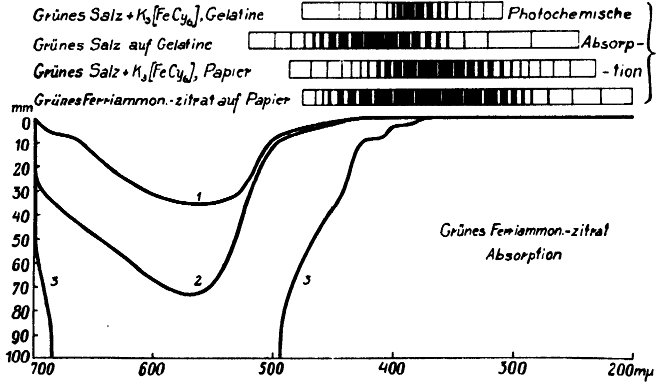


Fig. 143. Die Ordinate bedeutet die Schichtdicken in mm.

tionskurven 1, 2, 3 usw. bedeuten die Absorption für verschiedene Konzentrationen. Es tritt in allen Fällen die ganze Kompliziertheit der Absorptionsverhältnisse klar hervor. Man sieht deutlich das Vorhandensein dreier großer Absorptionsstreifen. Im Gebiete der äußersten roten und ultraroten Strahlen haben wir eine rein thermische Absorption, wo keine photochemische Wirkung stattfindet; im sichtbaren Teile beginnt die photochemische Absorption, die sich der thermischen überlagert. Im äußersten Ultraviolett verschwindet allmählich die photochemische Absorption, und es bleibt wiederum nur die rein thermische Absorption übrig. Fig. 144 gibt die Streifen der photochemischen Absorption in willkürlichem Maßstab, nach der geschätzten Intensität der Farb-

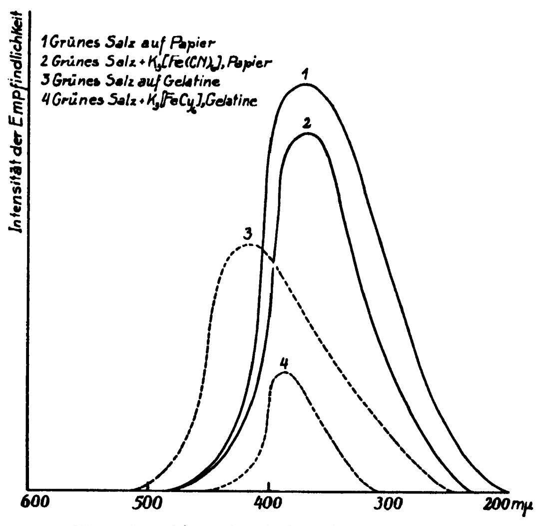


Fig. 144. Photochemische Absorptionskurven.

veränderung zusammengestellt. In den Fig. 145 und Fig. 146 sind die entsprechenden Diagramme für braunes Eisenzitrat und in Fig. 147 für

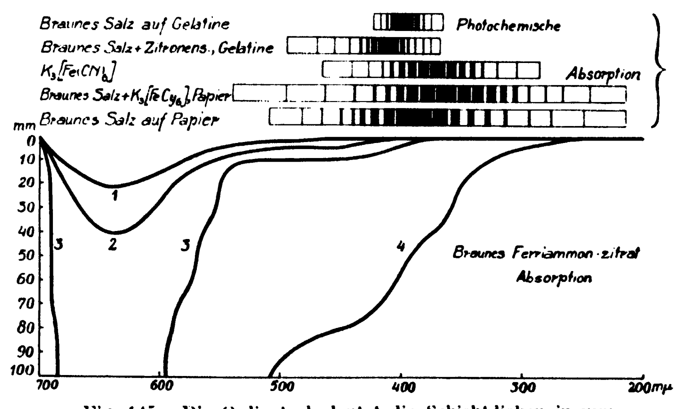


Fig. 145. Die Ordinate bedeutet die Schichtdicken in mm.

$K_3Fe(CN)_6$ angeführt. Deutlich tritt hier der »selektive« Charakter dieser Erscheinung hervor, ganz ähnlich wie bei photoelektrischen oder Fluoreszenzerscheinungen. In diesen Fällen haben wir es allem Anschein nach nur mit einem Streifen der photochemischen Absorption zu tun. Es sind aber Fälle denkbar, wo auch zwei oder mehrere Streifen gesondert oder übereinandergelagert auftreten können.

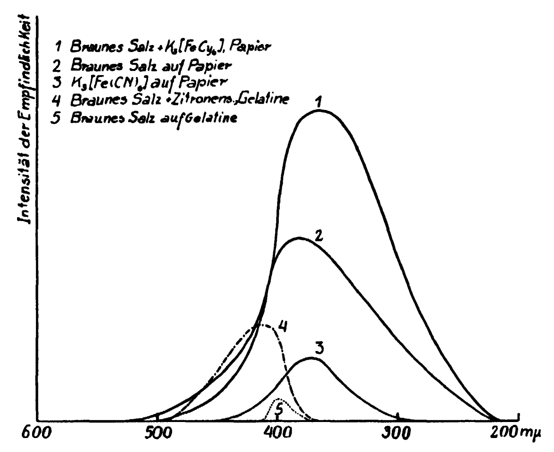


Fig. 146. Photochemische Absorptionskurven.

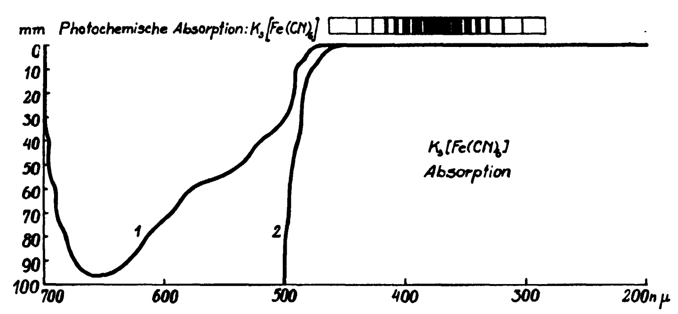


Fig. 147. Die Ordinate bedeutet die Schichtdicken in mm.

Solche Fälle werden wohl sehr selten sein. Die Beispiele bezeugen auch zugleich, wie kompliziert hier die quantitativen Verhältnisse sich gestalten und wie schwer es sein wird, die quantitative Kurve der photochemischen Absorption zu erhalten und dementsprechend den Reaktionsverlauf des photochemischen Prozesses quantitativ zu erfassen.

c) Bichromatsalze.

Kaliumbichromat.

Fig. 148 zeigt das Absorptionsspektrum des Bichromats bei den Konzentrationen 1) 0,4 norm, 2) $\frac{n}{60}$, 3) $\frac{n}{600}$, 4) $\frac{n}{2000}$, 5) $\frac{n}{3000}$, 6) $\frac{n}{6000}$ nebst dem Streifen der photochemischen Absorption. Da wir es hier mit Bichromatgelatine zu tun haben, so erscheint der Streifen in dunkel-

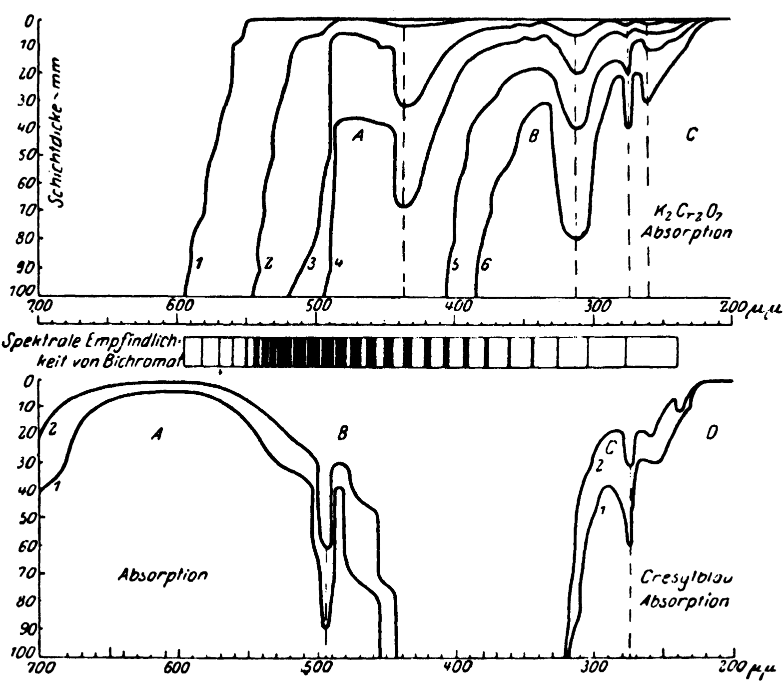


Fig. 148. Die Ordinaten bedeuten die Schichtdicken in mm.

brauner Farbe. Man braucht dann nicht zu entwickeln. Die Fixierung erfolgt einfach durch Auswaschen des unzersetzten Bichromats mit Wasser. Hier beginnt die photochemische Wirkung sofort mit dem Beginn der allgemeinen Absorption. Bichromat ist ein starker Photooxydator. Fast alle organischen Substanzen werden durch Bichromat im Lichte oxydiert (s. dar. S. 578). Es war anzunehmen, daß das von den Substanzen absorbierte Licht keine Wirkung auf den Charakter der photochemischen Absorption hat oder höchstens eine negative, indem es durch die Absorption der aktiven Strahlen die oxydierende Eigenschaft des Bichromats abschwächt. Um das nachzuprüfen, wurde zum Bichromat der blaue Farbstoff Cresylblau 2 BS zugefügt, dessen Absorptionsspektrum unten in demselben Diagramm angegeben ist, und der durch Bichromat im Licht leicht oxydiert wird, wobei ein neuer roter Körper sich bildet, der schön rot fluoresziert. Es hat sich nun ergeben, daß der Streifen der photochemischen Absorption, wie man es auch vermutet hat, unverändert bleibt. Die Konzentrationen des Farbstoffes waren die folgenden: 1) 35 *mg*/Lit, 2) 71 *mg*/Lit. Man sieht, wie das Absorptionsspektrum durch einen Durchlässigkeitsstreifen von etwa 450 mμ bis etwa 320 mμ in zwei Teile geschnitten wird.

Man kann als Unterlage bei diesen Versuchen nicht nur Gelatine, sondern auch Kollodium nehmen. Dann muß eine methylalkoholische Lösung von Bichromat genommen werden. Ammoniumbichromat ist dann vorzuziehen, weil es löslicher ist und sonst dieselben photochemischen Eigenschaften besitzt.

d) Ammonium- und Kaliumchromat.

Bekanntlich hat Ammoniumchromat im festen kristallinischen Zustande eine tiefere Farbe als Kaliumchromat, das hellgelb aussieht. Es fragt sich nun, worauf das zurückzuführen ist. Rührt das von Verunreinigungen mit dem Bichromat her, oder ist die innere Struktur ein wenig verschieden? Die Bichromatverunreinigungen können durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak unschädlich gemacht werden. Die Farbe wird zwar etwas heller, aber sie erreicht doch nicht die

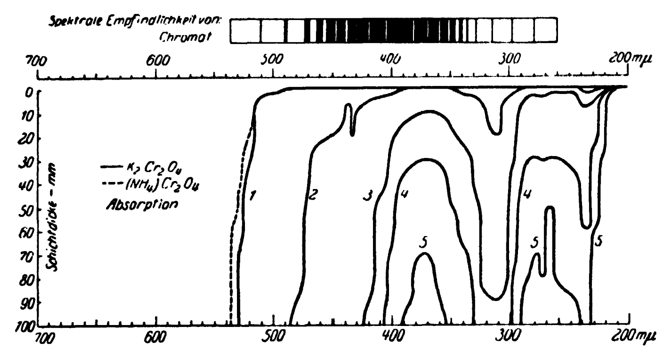


Fig. 149. Absorptionsverhältnisse bei Ammonium- und Kaliumchromat.

Helligkeit des Kaliumchromats. Die Messungen der Absorptionsspektra der beiden Substanzen in Wasser (s. Fig. 149) ergaben nur einen sehr kleinen Unterschied, nämlich bei Ammoniumsalz eine verstärkte Absorption im orangen Gebiete des Spektrums, die durch die punktierte Linie gekennzeichnet ist. Die übrigen Linien fallen vollständig zusammen und geben dieselben Maxima und Minima der Absorption, so daß keine charakteristische Verschiedenheit in der Struktur zu konstatieren war. Die angewandten Konzentrationen waren die folgenden:

1.	Ammoniumchromat	10,6 norm.
	Kaliumchromat	8,0 „
2.	Ammoniumchromat und Kaliumchromat	$^1/_{60}$ „
3.	„ „ „	$^1/_{600}$ „
4.	„ „ „	$^1/_{1200}$ „
5.	„ „ „	$^1/_{3000}$ „

Die photochemische Absorption bei Ammoniumchromat wurde mit Methylalkohol in Kollodium nach ähnlichem Rezept wie früher bei Kaliumbichromat bestimmt und ergab, wie aus der Figur zu ersehen ist, ein Maximum im Violett etwa bei 400 mμ; der Streifen beginnt ebenfalls beim Anfang der Lichtabsorption, steigt aber nicht so steil zum Maximum wie bei Bichromat, der Abfall der Kurve ist aber dafür viel steiler und kürzer als bei Bichromat; er erstreckt sich bis 240 mμ. Der Charakter der Kurve mit einem Maximum ist jedoch derselbe geblieben wie bei Bichromat, nur, wie gesagt, das Bild scheint umgekehrt zu sein. Wir bezeichnen die Bichromatform als die erste, die des Chromats als die zweite. Ein Übergreifen über den Anfang der Lichtabsorptionskurve hat nicht stattgefunden, was ein Zeichen dafür ist, daß das Ammoniumchromat kein Bichromat enthielt.

e) Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$.

Das Eisenpentacarbonyl wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bezogen. Dort wird es gegenwärtig in großem Maßstabe hergestellt und als Zusatz für Motorbenzin verwendet, um das Klopfen zu unterdrücken. Es ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die an der Luft leicht entzündbar ist und mit starker Ausscheidung von rotem Eisenoxyd brennt. In reinem Zustande, in Benzol gelöst, mit reinem Wasser oder mit Kaliumbichromat vermischt, zersetzt es sich im Lichte. In Benzol scheiden sich goldgelbe Kristalle von $Fe_2(CO)_9$ aus. Die Absorptionsspektren des reinen Produktes und seiner Lösung in Benzol haben eine starke und einfache Absorption

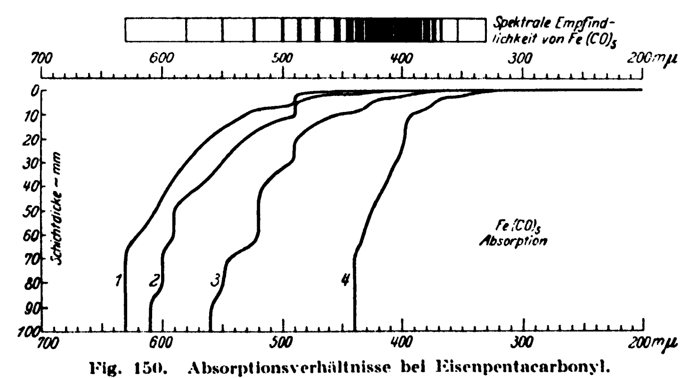


Fig. 150. Absorptionsverhältnisse bei Eisenpentacarbonyl.

ergeben, wie aus der Fig. 150 zu ersehen ist. Die photochemische Absorption lieferte wiederum nur einen Streifen mit einem Maximum, dessen Beginn mit der allgemeinen Absorption zusammenfällt, der dann bis zum Maximum sehr langsam ansteigt und steil abfällt. Es

ergibt sich also die Kurve von der Form 2. Der Versuch wurde mit einem Kollodiumfilm ausgeführt, dem die benzolische Lösung von $Fe(CO)_5$ oder reines Carbonyl zugegeben ist. Die Versuche gelingen nicht immer gut, weil der Stoff schnell verdampft; man muß die richtige Expositionszeit treffen. Auch die Konzentration darf nicht allzu groß genommen werden, da man sonst eine eigenartige Erscheinung des Ansammelns der dunkelgelben Tropfen der Substanz unter der Filmhaut beobachtet, die leicht herunterlaufen, so daß die Kollodiumhaut freigelegt wird. Nach einiger Übung trifft man leicht die richtigen Versuchsbedingungen, und dann gelingt der Versuch sehr gut: man erhält an den Stellen der Lichtwirkung eine braungelbe Färbung, die nach dem Verdampfen der Substanz unverändert bestehen bleibt, so daß sich das Bild von selbst fixiert. Der Streifen beginnt bei 630 mμ, erreicht das Maximum etwa bei 415 mμ und endet bei 330 mμ. Die Konzentrationen waren die folgenden:

1. Reines Carbonyl
2. Carbonyl in Benzol .... 50 Proz.
3. „ „ „ .... 5 „
4. „ „ „ .... 0,5 „

f) Brom.

Die gesättigte Bromlösung von 0,2 norm. ergibt eine Absorption (siehe Fig. 151, Kurve 1), die bei 620 mμ beginnt; bei geringeren Konzentrationen (2. 0,1 norm., 3. 0,02 norm., 4. 0,01 norm.) tritt immer

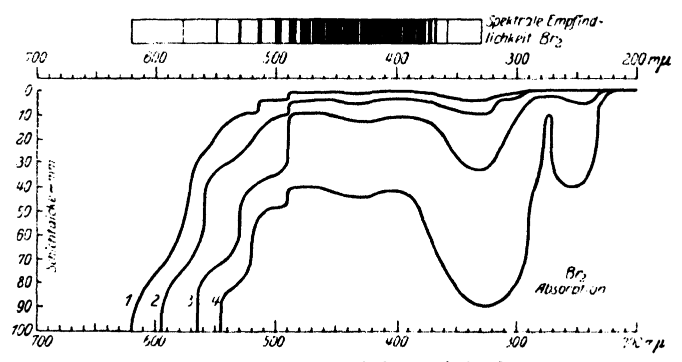


Fig. 151. Absorptionsverhältnisse beim Brom.

deutlicher ein großer Streifen hervor und im Ultraviolett ein zweiter. Die photochemische Absorption wurde auf die Weise gemessen, daß man einer gesättigten Lösung von Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff ein wenig Brom zusetzte und diese Lösung zusammen mit Kollodium auf die Platte goß. In den Teilen, wo das Licht wirkt, erfolgt die Brom-

addition und das Ausbleichen. Es wurde eine Reihe von Messungen zu verschiedenen Zeiten gemacht. In der kürzesten Zeit tritt das Ausbleichen nur im Maximum ein, dann breitet sich die chemische Wirkungszone immer mehr aus, und bei der längsten Exposition erhält man die beiden Grenzen, wobei die langwellige wieder mit dem Anfang der allgemeinen Absorption zusammenfällt.

Das Maximum liegt etwa bei 420 mμ. Die Kurve ist im wesentlichen der von Eisencarbonyl ähnlich; sie ergibt ein langsames Ansteigen zum Maximum und einen steilen Abfall zu kürzeren Wellen bis 330 mμ, d. h. wir haben wieder die Kurve der Form 2 erhalten. Bei kinetischen Messungen von Bromaddition an Azetylendichlorid [1]) hat Kozak auch ein Maximum im äußersten Blau erhalten, dagegen ergibt sich bei Bromsubstitution in Toluol [2]) noch ein zweites Maximum im Gelb, was unserem Befunde widerspricht und einer Nachprüfung bedarf.

g) Jod und Jodkalium.

Jod und Jodkalium waren Gegenstand vieler Untersuchungen [3]). Wenn hier nochmals die Absorptionsspektra untersucht wurden, so ist der Grund dafür der, daß wir die Kurven unter den von uns gewünschten Versuchsbedingungen haben möchten. Zuerst wurde Jodkalium unter-

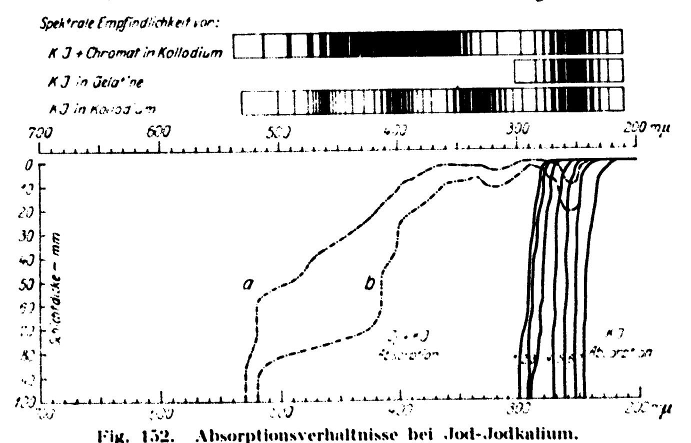


Fig. 152. Absorptionsverhältnisse bei Jod-Jodkalium.

sucht. Bei gesättigter Konzentration von 6,9 norm. wurde eine scharfe Grenze der Absorption erhalten (s. Fig. 152, Kurve 1); bei starker Änderung der Konzentration, nämlich für 2. 3,56 norm., 3. 1 norm.,

[1]) J. Kozak, Krak. Anz. 1920, S. 105, Nr. 1/10.

[2]) Derselbe, ebenda 1920, S. 100, Nr. 1/10.

[3]) A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. 59, 1006 (1926). Daselbst Literaturzusammenstellung. Vgl. auch Scheibe, ebenda, S. 1321.

4. 0,1 norm., 5. 0,01 norm., 6. 0,001 norm., 7. 0,0001 norm., bekommt man keine Maxima-Minima-Kurven, sondern die fast gerade, steile Absorptionslinie verschiebt sich langsam zu den kürzeren Wellen, was auf eine enorm starke Absorption einerseits und schwache spektrale Auflösung andrerseits (s. S. 131) hinweist. Nach dem Aussehen dieser Kurve wäre zu erwarten, daß der Streifen der photochemischen Absorption bei 300 mμ beginnen müßte, und das trifft auch in der Tat zu, falls wir als Medium für den Versuch die Gelatine nehmen. In Kollodium erhalten wir aber eine Reihe undeutlicher, nicht scharf ausgeprägter Maxima. Das bei der Belichtung frei werdende Jod wird mit Hilfe von Stärkelösung sichtbar gemacht, sozusagen entwickelt. Diese eigenartige Erscheinung des Ausbreitens der Empfindlichkeit über die Absorptionsgrenze kann vielleicht so gedeutet werden, daß das Jodkalium schon Spuren von Jod enthält, die als Katalysatoren wirken, wobei J sich mit KJ zu KJ_3, KJ_5 usw. bindet. Es ist nicht ausgeschlossen, daß KJ, ähnlich dem KBr (s. dar. Kap. 2 S. 128), auch in diesem Gebiete eine sehr schwache Absorption besitzt, die sich photochemisch betätigt. Die Gelatine hat bekanntlich die Eigenschaft, das Jod zu binden, und deshalb tritt da diese Wirkung nicht auf. Wenn dem so ist, so müßte freies Jod dieselben Streifen der photochemischen Absorption zeigen. Die Lichtabsorption des freien Jods im Wasser bei Konzentrationen

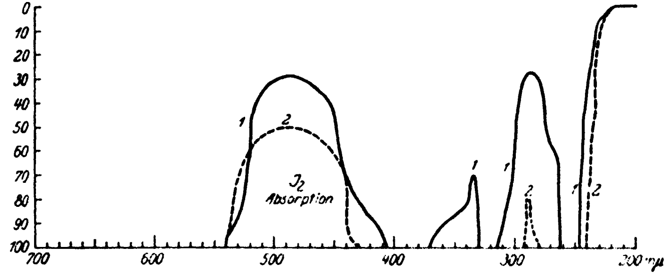


Fig. 153.* Die Ordinaten bedeuten die Schichtdicken in mm photochemische Jodabsorption.

Kurve 1. $^1/_{100}$ norm., 2. $^1/_{1500}$ norm. hat die Form, die in der Fig. 153 angegeben ist; die Lösung von Jod in Jodkalium hat aber eine andere Absorption, obgleich die Konzentrationen dieselben sind; die entsprechenden Konzentrationen von zugesetztem Jodkalium waren 1. $^1/_{450}$ norm., 2. $^1/_{100}$ norm. Man muß zur Prüfung der Jodempfindlichkeit geeignete Reaktionen finden, die es gestatten, mit dieser Methode die photochemische Absorption bei reinem Jod und bei Jod-Jodkaliumlösung zu bestimmen.

Die Klärung dieser Frage würde das Studium der Photochemie des Jods sehr erleichtern, deren Kompliziertheit der des Chlors wenig

nachsteht und den Forschern ebenfalls viel Kopfzerbrechen macht. Nimmt man eine Mischung von Jodkalium und Kaliumbichromat, so soll sie nach Reychler[1]) im Lichte Jod ausscheiden. Jodkalium scheidet auch allein Jod aus, aber im ultravioletten Licht im Gebiet seiner Absorption; wenn das nun im sichtbaren Licht eintritt, so kann es nur auf Kosten der Photooxydation durch Bichromat geschehen, und dann müßte sich in dem Gebiete der Streifen der photochemischen Absorption des Bichromats, wo sich das Bichromat, mit organischen Substanzen gemischt, bräunt, auch Jod ausscheiden. Der Versuch ergibt eine Bräunung mit einem Maximum, das dem des Chromats entspricht; der Beginn des Streifens fällt dabei mit dem des Bichromatspektrums zusammen, wobei keine wahrnehmbare freie Jodbildung in diesem Gebiete konstatiert werden konnte; im Ultraviolett dagegen erhält man Jodausscheidung entsprechend der reinen Jodkaliumzersetzung. Man kann das so erklären, daß das Bichromat mit Jodkalium Chromat bildet, wenn auch nicht vollständig; deshalb erhält man den Beginn des Streifens wie bei Bichromat, aber das Maximum wie bei Chromat, und das Jodkalium reagiert ganz für sich gesondert.

Zur Kontrolle wurde dem Chromatsalz Jodkalium zugefügt, und bei diesem Gemisch ergab sich, wie aus der Fig. 152 zu ersehen ist, der reine Streifen der photochemischen Reaktion für Chromat und der des reinen Jodkaliums gesondert. Aber alle die Fragen, bei denen es sich um die photochemischen Eigenschaften von Jod und seinen Verbindungen handelt, müssen erst gründlich untersucht werden; voreilige Schlüsse sind zu vermeiden.

Ob die Verschiedenheit der Absorption von reinem, festem Jodkalium und seiner Lösung, wie sie Hantzsch in der oben zitierten interessanten Untersuchung gefunden hatte, eine Verschiedenheit der photochemischen Wirkung hervorrufen würde, ist noch ungewiß und bedarf ebenfalls einer Nachprüfung.

h) Silberjodid.

Ein schönes Beispiel für den großen Unterschied zwischen der allgemeinen und der photochemischen Absorption bietet das Silberjodid, dessen Absorptionsspektrum nach Fesefeld[2]) in der Fig. 154a und dessen photochemische Absorption nach Arens und Eggert[3]) in Fig. 154b abgebildet sind. Wie zu ersehen, stellt die photochemische Absorption einen schmalen Streifen mit dem Maximum bei etwa 430 mμ dar, sie wird durch einen breiten Streifen der thermischen Absorption

[1]) A. Reychler, Bull. Soc. chim. Belg. **34**, 230, 1925; **33**, 550, 1925.

[2]) H. Fesefeld, Z. Phys. **67**, 37 (1931).

[3]) H. Arens u. Eggert, Photogr. Korresp. **67**, Heft 8, 17 (1931); Agfa-Berichte III, 67 (1933).

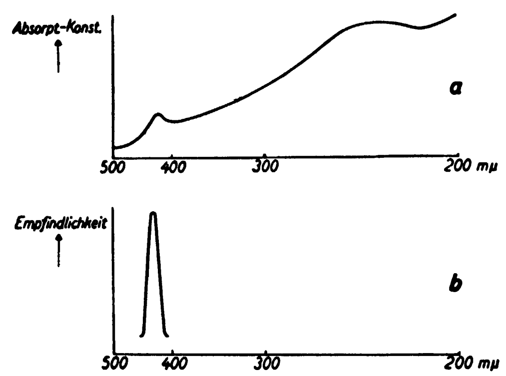


Fig. 154. Allgemeine (a) und photochemische (b) Absorption bei Silberjodid.

so stark überlagert, daß nur eine kleine Erhöhung bei 430 mμ zu sehen ist. Die beiden Autoren haben weiter nach der Plotnikowschen Methode die allgemeine und die photochemische Absorption bei AgCl, AgBr, $Ag_2C_2O_4$, AgN_3, Ag_2C_2 bestimmt.

i) Pyridinverbindungen.

Von Hans Freytag[1]) wurde dieselbe Methode auf verschiedene Pyridinabkömmlinge angewandt, indem Filtrierpapierstreifen mit den entsprechenden Lösungen imprägniert und in den Quarzspektrographen eingestellt wurden. Die photochemisch aktiven Linien ergaben scharfe braune Linien. Falls sie schwach waren, konnten sie mit β-Naphthylaminhydrochlorid verstärkt, d. h. entwickelt werden. Bei Pyridin, 2-, 3-, 4-Methylpyridin, 2—4- und 2—6-Dimethylpyridin, 2—4—6-Trimethylpyridin und 2—3—4—5-Pyridintetracarbonsäure lag die Photoaktivitätszone zwischen 265 und 240 mμ. Bei 2-Aminopyridin wurde keine Wirkung bei zweistündiger Belichtung konstatiert und bei 3-Aminopyridin lag die Zone zwischen 365 und 240 mμ. Als Lichtquelle diente die Quarzlampe.

k) Farbstoffausbleichen.

Manche Farbstoffe wurden quantitativ untersucht und haben einen vollen Zusammenfall der Absorptionskurve und der photochemischen Absorption ergeben. Die ausführliche Beschreibung der Messungen findet man auf S. 832. Isozyanin besitzt nach Miethe[2]) zwei aktive Streifen der photochemischen Absorption, ähnlich verhält sich auch die Fehlingsche Lösung (Byk)[3]).

[1]) H. Freytag, Jour. prak. Chem. **138**, 264 (1933).
[2]) Miethe, Chem. Industrie **26**, 482 (1903).
[3]) A. Byk, Zeit. phys. Chem. **49**, 680 (1904).

l) Erythemkurve.

Die Erythemkurve wurde ebenfalls quantitativ ausgemessen; sie hat zwei photochemische Absorptionsstreifen, die einander berühren. S. dar. S. 55 Kap. 4 Teil I.

m) Farbstoffsilbersalze.

Von Ungar [1]) wurden reine Salze von Eosinsilber, Anthrazengelb-, Benzogrün-, Alizarinblau-, Anthrazenblau-Silber hergestellt und in einer Gelatineemulsion auf ihre Farbenempfindlichkeit geprüft. Besonders wurde das Eosinsilber untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß die stärkste Lichtwirkung am Anfang der photochemischen Absorptionszone zwischen 560 und 610 mμ liegt, wo die Absorption am geringsten ist. Das Empfindlichkeitsmaximum des mit Eosin sensibilisierten Bromsilbers liegt bei 540 mμ, und die Photoaktivitätszone umfaßt das Empfindlichkeitsgebiet der beiden Komponenten: des Eosinsilbers und des Bromsilbers. Das Eosinsilber wird durch Pinazyanol bis 670 mμ sensibilisiert. Die Lichtempfindlichkeit von Eosinsilber hat Amory schon im Jahre 1878 beobachtet. Über Cu_2O s. S. 429.

n) Diazoverbindungen.

Masao Horio [2]) hat Lösungen von Diazobenzolchlorid, o-, m-, p-Nitrodiazobenzolchlorid, o-, p-Chlordiazobenzolchlorid, p-Diazobenzosulfosäure, p-Diazodiphenylaminsulfat, α-Diazonaphthalinsulfat usw. mit einem Pinsel auf Papier gestrichen, und die so imprägnierten Papierstreifen im Quarzspektrographen belichtet. Nach der Belichtung wurden die Papiere mit entsprechenden Azokomponenten entwickelt und so die Streifen der photochemischen Absorptionen bestimmt. Bei manchen Farbstoffen verläuft die Absorptionskurve und die Spektralempfindlichkeitskurve parallel. Über den Zerfall der Diazoverbindungen vergl. entsprechende Kap. im Teil IV, S. 781.

o) Allgemeine Betrachtungen.

Auch bei den photochemischen Erscheinungen hat sich wie bei den andern Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie die »Selektivität« als die charakteristischste Eigenschaft ergeben. Dem photochemischen Prozeß muß der Vorgang der Absorption der Strahlung durch die Materie vorangehen, daher erstreckt sich die Zone der photochemischen Wirksamkeit auf ein relativ enges Absorptionsgebiet des Spektrums, das von irgendeinem bestimmten Absorptionszentrum der Molekel herrührt.

[1]) G. Ungar, Zeit. wiss. Photogr. **33**, 123 (1934). R. Amory, J. Phot. Ind. Gr. Britain Juni 1884.

[2]) M. Horio, Jour. Soc. Ch. Ind. Japan **37**, 322 (1934).

Frappant ist die Ähnlichkeit des Aussehens der Kurven mit denen bei der Fluoreszenz (Fig. 136, Kap. 3) und der Lichtelektrizität (Fig. 127, S. 165, Kap. d), die auf eine enge innere Verwandtschaft dieser Erscheinungen schließen läßt; in manchen Fällen, wo diese Erscheinungen bei einem Körper durch dasselbe Absorptionszentrum hervorgerufen werden, könnten die Photoaktivitätszonen auch identisch sein.

Alle theoretischen Interpretationen dieser Erscheinungen müssen von diesen charakteristischen Eigenschaften, die uns die Versuche ergeben, ausgehen. Das Grundphänomen ist hier die Absorption, d. h. die »stationäre« Aufnahme des Lichtenergiestromes, und ihr selektiver Charakter. Ihre Größe als Funktion der Wellenlänge im Gebiete der Photoaktivitätszone ist zu ermitteln. Ist man einmal im Besitze dieser Funktion, so lassen sich alle Erscheinungen quantitativ fassen, da sie proportional der absorbierten Lichtenergie vor sich gehen. Diese Funktion muß nicht nur den selektiven Charakter der Kurven, sondern auch ihre Abhängigkeit von der Struktur des Körpers wiedergeben. Von der Struktur hängt Lage, Größe, Breite des Streifens der photochemischen Absorption im Spektrum ab; aber wenn auch alle diese Faktoren bei zwei Körpern dieselben sind, so braucht die chemische Wirkung doch nicht dieselbe zu sein. Denn die photochemischen Prozesse sind sehr individuell, und ihr Verlauf hängt nicht nur von der Struktur des photoaktiven Körpers, sondern auch von Medium, Katalysatoren, indifferenten fremden Körpern, anderen mitreagierenden, nicht photoaktiven Komponenten, Sekundärreaktionen aller Art usw. ab.

Bestimmte gemeinsame Züge werden sich wahrscheinlich für Elemente derselben Gruppe des periodischen Systems, bei Verbindungen mit gleichen Radikalen oder homologen Reihen ergeben. Anzeichen dafür kann man in der in Kap. 1 Teil IV angeführten Theorie der photochemischen Valenz erkennen. Quantitativ wird man dieses Problem erst dann erfassen können, wenn man über den Mechanismus der Absorption ganz im klaren ist. Davon sind wir aber noch sehr weit entfernt, und das ist die schwächste Stelle und zugleich die wichtigste der ganzen Photochemie. Man wird die Streifen der photochemischen Absorption präziser bestimmen lernen, man wird auch allerlei Formeln finden, die für den einen oder anderen Körper oder für diese oder jene Reaktion gut mit den Versuchen übereinstimmen; aber einen reellen physikalischen, chemischen und photochemischen Sinn werden alle diese Formeln nicht haben, solange ihnen die richtige Grundlage — der wahre Aufbau der Atome — fehlt. Die in diesem Kapitel angeführten Beispiele sind alle komplizierter Natur, da der Streifen der photochemischen Absorption immer mit anderen verbunden war. Es gibt aber auch Fälle, wo er ganz allein auftritt, und diese Fälle sind besonders wertvoll, weil an ihnen das photochemische Absorptionsgesetz der Proportionali-

tät der umgesetzten Stoffmenge mit der absorbierten Energie am leichtesten zu prüfen ist. Solche Beispiele vervollständigen unser Bild über diese Frage. Es sei hier nur noch auf die Erythemkurve (s. Fig. 87 Kap. 4, Teil I) und die Kurve des Ausbleichens der Farbstoffe (s. S. 832) hingewiesen, bei der die Absorptionskurve und die photochemische Umsetzungskurve ganz zusammenfallen.

Da anzunehmen ist, daß ein Streifen der photochemischen Absorption durch ein Zentrum der Absorption im Molekül hervorgerufen wird, so müßten alle Eigenschaften, wie Proportionalitätsfaktor der Umsetzung, Temperaturkoeffizient, Einfluß des Mediums usw. im ganzen Intervall dieses einen Streifens von der Wellenlänge unabhängig sein. Eine allgemeine Prüfung dieser Frage liegt noch nicht vor, aber einzelne, freilich ziemlich lückenhafte Experimente an verschiedenen Reaktionen von verschiedenen Forschern bestätigen diese Schlußfolgerung; kurz gesagt heißt das, daß das Grotthuss-van't Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz im ganzen Gebiete des Streifens der photochemischen Absorption seine volle Gültigkeit haben muß. Bei den komplizierten Fällen, wo sich verschiedene Streifen einander überlagern, können scheinbare Unstimmigkeiten auftreten, falls man den entsprechenden Streifen, dessen Eigenschaften man untersuchen will, nicht richtig herauszuschälen versteht; das ist denn auch meist der Fall und hat viele Forscher zu der falschen Schlußfolgerung gebracht, daß das Gesetz nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt. Aber es muß streng gültig sein, falls es richtig angewandt wird, weil es nur einen Spezialfall des allgemeinen Gesetzes der

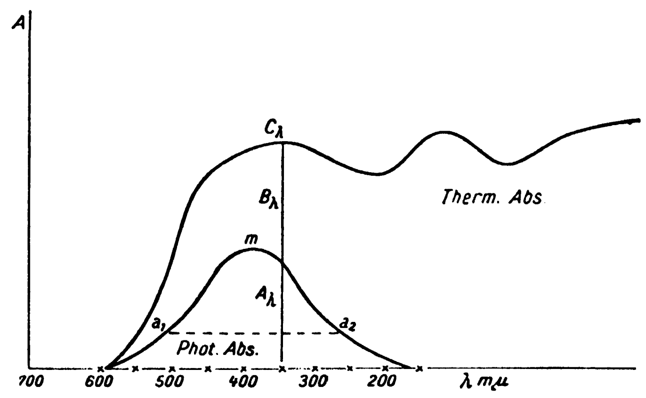


Fig. 155. Übereinanderlagerung der photochemischen und thermischen Absorption.

Erhaltung der Energie darstellt. In Fig. 155 sind diese Verhältnisse anschaulich dargestellt. Die allgemeine Absorption für irgendeine Wellenlänge sei C_λ. Die photochemische ist aber $A_\lambda = C_\lambda - B_\lambda$ und nur für das Gebiet a_1 m a_2 wird der Proportionalitätsfaktor unabhängig von λ sein.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Photolyse mit der Elektrolyse zu vergleichen, ja, fast zu identifizieren. Es muß aber heutzutage jedem einleuchten, daß es sich hier um zwei wesensverschiedene Vorgänge handelt. Die elektrische Dissoziation eines Körpers in zwei elektrisch entgegengesetzt geladene Teile ist ein rein chemischer Vorgang, der auf Kosten des eigenen inneren Energievorrates stattfindet. Beim Anlegen der Spannung werden die Teile in Bewegung gebracht, wobei der richtende Faktor hier die chemisch indifferente Ladung ist und die Materie nur die Rolle eines Trägers dieser Ladung spielt. Ihre chemische Bedeutung ist bei diesen Prozessen deshalb gering und bei Konzentrationsketten überhaupt nicht vorhanden. Die photochemischen Prozesse dagegen sind stationäre Vorgänge, die auf Kosten der von außen kommenden Energie, die vorher vom Körper aufgenommen werden muß, stattfinden, und aus diesem Grunde sind diese Prozesse aufs engste mit dem Chemismus des Körpers einerseits und dem Charakter der Strahlung andrerseits verbunden. Deshalb sind die photochemischen Prozesse im Unterschied zu den elektrochemischen so ausgeprägt »chemisch individuell«. Dazu kommt noch der große Einfluß der Fremdkörper auf die Erscheinungen der Fluoreszenz, photoelektrischer Effekte und photochemischer Reaktionen, der sich in sensibilisierender oder desaktivierender Form offenbart. Im letzten Falle wird der Primärakt der Lichtaufnahme fast nicht tangiert, sondern nur der Transformationsprozeß wird negativ beeinflußt. Derartig wirkende Körper werden allgemein als »Desaktivatoren« bezeichnet.

Das bisher Gesagte können wir kurz so zusammenfassen, daß die Hauptmerkmale aller Wechselwirkungen zwischen Materie und Strahlung, die mit Transformation der Energie zusammenhängen, die »Stationarität« und die »chemisch individuelle Selektivität« sind.

Es können auch Fälle eintreten, wo das Reaktionsgemisch infolge der Bildung intermediärer, labiler Verbindungen eine andere Absorption als die Reaktionskomponente ergeben wird. Dementsprechend wird sich auch die Zone der photochemischen Absorption anders gestalten. Das Nichtberücksichtigen dieser Umstände könnte in vielen Fällen zu falschen Schlußfolgerungen betreffs des Reaktionsmechanismus führen. Von Dhar und Bhattacharya[1]) wurden derartige Fälle näher beschrieben und einer kritischen Besprechung unterzogen.

Da die Absorption proportional der Intensität ist, so ist zu erwarten, daß die photochemischen Prozesse der Intensität oder irgendeiner Potenz derselben proportional verlaufen werden. Ob diese einfache Beziehung auch für sehr große Intensitäten gültig ist, kann man noch nicht sagen, weil entsprechende Versuche fehlen. Es wäre erwünscht,

[1]) N. Dhar und Bhattacharya, Jour. Indian Ch. Soc. **11**, 33, 211 (1934).

daß die Frage der Intensitätswirkung für alle diese eng miteinander verwandten Erscheinungen, wie Absorption, Fluoreszenz, photoelektrischer Effekt, photochemische Prozesse bis zu den größten heutzutage erreichbaren Intensitäten geprüft wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Wirkung doch asymptotisch einem Grenzwert zustreben wird. Bei der heutigen gut entwickelten experimentellen Technik dürften keine Schwierigkeiten entstehen. Mit Görz-Beck-Kohlenbogenlicht bei 300 Ampere können wir eine Lichtintensität von ein paar Milliarden Hefnerkerzen erreichen. Diese können wir durch Linsen- und Spiegelsysteme auf einen engen Raum konzentrieren und somit noch erhöhen.

p) Kurze historische Notizen über die Desaktivierung der aktivierten Moleküle.

Bei dieser Gelegenheit ist es am Platze, einige historische Notizen über das Problem der Desaktivierung der aktiven Moleküle anzugeben, da diese Frage für die Charakterisierung des Reaktionsverlaufs und für die Berechnung der Quantenausbeute von grundlegender Bedeutung ist.

Die erste Beobachtung über die »Selbstauslöschung« der Fluoreszenz und ihre Löschung durch Zusatz neutraler Salze wurde schon von Stokes gemacht. Pinnow[1]) untersuchte die auslöschende Wirkung der organischen Verbindungen, so die der Phenole, Amide usw. (1902). Danach entstand in der Entwicklung dieses Gebietes eine Unterbrechung, die bis etwa 1926 währte, von welcher Zeit an die grundlegenden Arbeiten von F. Perrin, Wawilow, Lewschin u. a. datieren (s. Kapitel über Fluoreszenz). Die erste Beobachtung über die »Hemmung der photochemischen Reaktionen« (Chininsulfatzersetzung) durch Halogensalze (KJ) rührt von G. Schmidt[2]) her (1896). Die erste klare Formulierung über den notwendigen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzauslöschung und der Hemmung der thermischen (Autoxydationen) und photochemischen Reaktionen wurde von F. Perrin (1927) gegeben, und seine Anschauung wurde befestigt durch die Untersuchungen von Privault[3]), West, Müller, Jette, Quellet[4]), Bäckström[5]), Weber u. a. Im Jahre 1915 hat Trümpler als erster festgestellt, daß die Salze, welche die Fluoreszenz schwächen, auch auf den Becquereleffekt desaktivierend wirken. Kautsky hat (s. S. 259 über Fluoreszenz und Chemilumineszenz,

[1]) J. Pinnow, Jour. prakt. Chem. **63**, 239 (1901); **66**, 265 (1902).
[2]) G. Schmidt, Wied. Ann. **58**, 101 (1896).
[3]) Privault, C. R. **184**, 1120 (1927).
[4]) C. Quellet, Helv. Chim. Acta **14**, 936 (1931).
[5]) H. Bäckström, Jour. Amer. Chem. Soc. **49**, 1469 (1927), Far. Soc. **24**, 601 (1928). Übrige Literatur s. S. 196, Kap. V.

S. 193 u. S. 250) gezeigt, daß durch die Reaktionsenergie die der Reaktion beigegebenen indifferenten fluoreszierenden Körper zur Fluoreszenz angeregt werden, d. h. ein Reaktionsleuchten (Chemilumineszenz) wird künstlich hervorgerufen. Im Jahre 1928 hat Oberhauser mit seinen Mitarbeitern die wichtige Beobachtung gemacht, daß die frei werdende Reaktionsenergie die in die Reaktion nicht eingetretenen Molekeln im Dunkeln aktivieren kann. Wird z. B. Oxalsäure durch geringe Mengen von $KMnO_4$ oxydiert, so aktiviert die frei gewordene Energie den andern Teil der Oxalsäure, die dann reaktionsfähig wird und z. B. Kalomel aus $HgCl_2$ ausscheidet. Dieser aktive Zustand der Oxalsäure hält etwa 24 Stunden mit immer abnehmender Kraft an. Weber hat gezeigt, daß die auf diese Weise aktivierten Molekeln durch die bekannten Desaktivatoren ebenfalls desaktiviert werden können. Kautsky und seine Mitarbeiter haben weiter gezeigt, daß ein fluoreszierender Körper seine Aktivierungsenergie an einen anderen, z. B. an über ihn weggeleiteten Sauerstoff, übergeben kann, der dadurch reaktionsfähiger wird. Kurz formuliert heißt das, daß ein aktiviertes Molekül, unabhängig von dem Wege, auf dem es die Aktivierungsenergie erhält, stets dieselben Eigenschaften gegenüber äußeren Einflüssen erhält, falls der Aktivierungsgrad derselbe ist. Dementsprechend ist auch der Charakter der desaktivierenden Wirkung verschiedener Substanzen derselbe. Bei photochemischen Prozessen können alle möglichen Kombinationen der einzelnen Erscheinungen auftreten, und deshalb ist ihr Verlauf meistens so kompliziert und durch abstrakte Kettenschemata nicht zu erklären. Zu dieser Erscheinungsklasse kann man auch die leuchtenden Flammen rechnen, die ebenfalls, wie Child gezeigt hat, durch bestimmte Desaktivatoren ausgelöscht werden können. Auf die Na-, K-, Ca-, Sr-Flammen wirken stark auslöschend HNO_3 und Al_2Cl_6.

2. Über die Quantenausbeute.

a) Allgemeine Betrachtungen.

Der Transformationskoeffizient (auch Nutzkoeffizient genannt) kann als Verhältnis der chemisch umgesetzten Menge M (in Molen) zu der absorbierten Lichtmenge A (in Calorien) einer monochromatischen Strahlung definiert werden. Dann bedeutet er die pro Calorie umgesetzte Stoffmenge in Molen. Richtiger wäre es, statt M bei den arbeitspeichernden Reaktionen die Zunahme der Energie, ebenfalls in Calorien gerechnet, zu nehmen. Dann würde der Transformationskoeffizient den Teil der absorbierten Lichtenergie bedeuten, der in chemische umgewandelt worden ist.

Bei den exothermen irreversibelen Prozessen hat der Transformationskoeffizient eine andere Bedeutung. Hier wirkt das Licht beschleu-

nigend auf einen Prozeß, der auf Kosten seines eigenen Energievorrates vor sich geht. Um die Reaktion in Gang zu halten, bedarf es eines gewissen Aufwands der absorbierten Energie. Das Verhältnis der freiwerdenden Reaktionswärme zu der für die Aufrechterhaltung des Prozesses nötigen absorbierten Lichtenergie könnte man vielleicht besser als Auslösungskoeffizient bezeichnen. Je größer die Reaktionswärme ist, desto kleinerer Lichtmengen bedarf man zur Aufrechterhaltung, wie es z. B. bei der $H_2 + Cl_2$-Reaktion der Fall ist. Man könnte diese Prozesse mit einem Karren, der auf einer (nicht stark geneigten) schiefen Ebene steht, vergleichen. Damit er hinunterrollt, muß man ihn, wenn auch mit geringer Kraft, ständig schieben.

Drückt man die absorbierte Lichtenergie in Quanten, die umgesetzten Mole durch die entsprechende Zahl von Molekeln aus, so erhält man die Quantenausbeute, d. h. die pro absorbiertes Quant umgesetzte Zahl der Molekeln. Wenn man annimmt, daß jedes Quant von irgendeiner Molekel ganz aufgenommen und vollständig in chemische Energie bei arbeitspeichernden Vorgängen umgewandelt wird, so müßte dies Verhältnis bei einer bestimmten Frequenz immer eins, d. h. 100% sein. Da aber die Quantengröße mit der Frequenz sich verändert, so müßte die Quantenausbeute mit der Frequenz ebenfalls veränderlich sein, d. h. denselben chemischen Umsatz kann man mit verschiedenen absorbierten Energiegrößen vollständig erzwingen. Beides stimmt mit den Tatsachen nicht überein. Wenn es nämlich den Tatsachen entspräche, so müßte ein absorbiertes Grammolphoton $\Phi = Nh\nu$ von jeder Frequenz im **Primärstadium** bei den Millionen chemischer Verbindungen unter allen Umständen, bei allen Temperaturen, bei allen Medien, Katalysatoren und Desaktivatoren, bei allen Lichtintensitäten immer nur ein Grammol um-

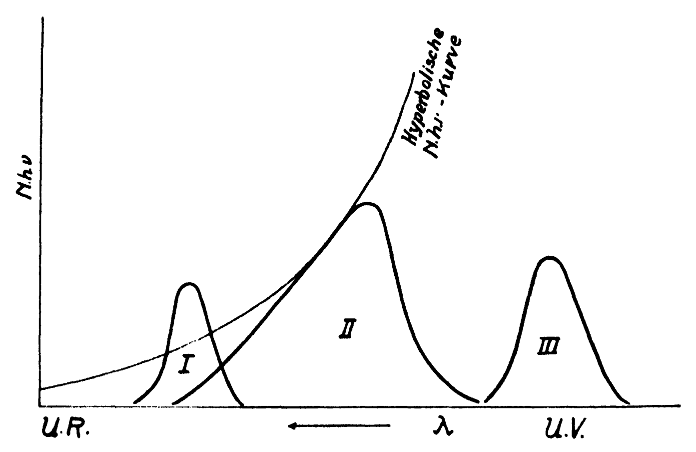


Fig. 156. Die Lage verschiedener Streifen der photochemischen Absorption gegenüber der Grammolphotonkurve.

setzen, und die Reaktionskurve, die dann einen universellen Charakter hätte, würde eine Hyperbel darstellen, wie es in der Fig. 156 angegeben ist, wo als Abszisse die Wellenlänge und als Ordinate Φ genommen ist. Tatsächlich aber sind, wie wir gesehen haben, alle drei verwandten Erscheinungen, Lichtelektrizität, Fluoreszenz und Lichtreaktionen, typisch selektive Erscheinungen, bei denen Lage, Größe, Breite, Form ihrer photochemischen Absorptions- und Reaktionskurven von der chemischen Struktur der photoaktiven Komponenten bestimmt werden. Manche von diesen Kurven werden ganz außerhalb dieser imaginären universellen Kurve liegen (III), manche wie z. B. II werden sie berühren und manche wiederum auch schneiden (I). Es sind Fälle möglich, wo ein und derselbe Vorgang durch verschiedene Streifen der photochemischen Absorption zur Reaktion mit denselben Endprodukten gebracht wird. Nehmen wir als Beispiel den Fall der Photopolymerisierung von Vinylchlorid (s. S. 679). Die Polymerisierung kann im äußersten Ultraviolett, etwa bei 220 mμ ziemlich träge stattfinden, kann aber auch sehr rasch im sichtbaren Teil des Spektrums vor sich gehen, wenn man als Katalysator Uranylnitrat zusetzt. Hier ist also im Gebiete der energetisch schwächeren, längeren Wellen der Umsatz stärker als bei ultravioletten Wellen. Solche Beispiele kann man, mit der Assimilation der Kohlensäure angefangen, viele bringen. Oder nehmen wir z. B. die Salzsäure HCl. Im äußersten Ultraviolett, etwa bei 220 mμ, zersetzt sie sich im Gaszustand in H_2 und Cl_2. Das Gemisch von H_2 und Cl_2 vereinigt sich wieder zu HCl im blau-violetten Lichte. Es entsteht ein Gleichgewicht von der Form:

$$H_2 + Cl_2 \underset{\text{ultraviol. Licht}}{\overset{\text{sichtb. Licht}}{\rightleftarrows}} 2\,HCl ,$$

falls beide Strahlenarten gleichzeitig einwirken. Nehmen wir 2 Grammol HCl oder des Gemisches $H_2 + Cl_2$. Dann müßte für die erste Reaktion die Energie $2Nh\nu_1$ für 2 Chloratome und für die zweite $2Nh\nu_2$ für 2 HCl zum vollen Umsatz verbraucht werden, falls wir die Versuchsbedingungen so wählen, daß eine volle Absorption der beiden Strahlen ν_1 und ν_2 stattfindet.

Wirken die beiden Strahlen gleichzeitig, so muß ein Gleichgewicht sich einstellen, das durch die Gleichung

$$Nh\nu_1 = Nh\nu_2$$

charakterisiert werden kann, was zu der Absurdität, daß $\nu_1 = \nu_2$ sein muß, führt.

Hier seien nur diese wenigen grotesken Beispiele zur Illustration angeführt. Man trifft aber auf Schritt und Tritt ähnliche Fälle, und das muß ja auch als etwas Selbstverständliches erscheinen; denn durch diese Berechnungsweise der photochemischen Prozesse streicht man

aus der Photochemie das Chemisch-Individuelle, was den Tatsachen natürlich nicht entsprechen kann, weil die chemische Energieform von allen anderen sich eben durch ihre so ausgesprochene Individualität unterscheidet. Aus diesem Grunde muß auch die Quantenausbeute eine komplizierte Funktion der chemischen Struktur, der Wellenlänge, des Mediums, der Katalysatoren, der Temperatur, der Zusätze an fremden Stoffen usw. sein. Das erste Stadium des Entstehens einer photochemischen Reaktion ist dem der lichtelektrischen und Fluoreszenzerscheinung weitgehend ähnlich, in vielen Fällen vielleicht auch identisch. Wie beim photoelektrischen Effekt nur die maximale Geschwindigkeit v_m der frei austretenden Elektronen der Gleichung $h\nu = \frac{1}{2} m v_m^2$ folgt, während gleichzeitig Elektronen der verschiedensten kleineren Geschwindigkeiten auftreten (s. dar. S. 148), so darf man auch bei den photochemischen Prozessen von Anfang an der Verschiebung oder eventuellen Lostrennung der freien Valenzelektronen aus dem Molekularverbande, kurz, der Aktivierung, keine Beschränkungen auferlegen. Diese werden sich mit der Zeit durch die Versuche von selbst ergeben. Deshalb müssen wir annehmen, daß ein $h\nu$ bei derselben Reaktionskomponente je nach den Umständen (d. h. Lösungsmittel, Vorhandensein anderer indifferenter Körper, anderer nicht photoaktiver Reaktionskomponenten usw.) die verschiedenen Elektronen ganz verschieden verschieben, d. h. verschiedene Moleküle verschieden aktivieren wird, und weiter, daß andere Quanten unter denselben Umständen eine andere Verteilung der Aktivierung ergeben werden. Mit anderen Worten, die absorbierte Energie A verwandelt sich in die Summe der Aktivierungsenergien verschiedenen Grades, ferner in Wärme oder andere Energieformen. Es wird sich bei jedem Körper ein wahrscheinlichster Aktivierungszustand einstellen, der für die herrschenden Umstände spezifisch ist und deshalb eventuell auch reproduzierbar sein kann. Daraus erhellt sofort die ganze Kompliziertheit des Prozesses der photochemischen Aktivierung schon in seinem primären Stadium. Wir haben gesehen, wie kompliziert die Photoaktivierung bei den lichtelektrischen Erscheinungen ist; noch komplizierter ist sie bei der Fluoreszenz und noch weit mehr bei den chemischen Prozessen, wo noch die darauf folgenden, verschiedenen chemischen Sekundärprozesse den primären Vorgang stark beeinflussen, mitunter ganz überdecken können. Jetzt fragt es sich, was für einen Sinn die Bestimmung der Quantenausbeute haben kann. Diese wird meistens so gemessen, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit eines photochemischen Vorgangs in seinem ersten Stadium mißt, d. h. die in einem kurzen Zeitintervall Δt umgesetzte Stoffmenge ΔM bestimmt, sie durch die in demselben Zeitintervall absorbierte Lichtmenge ΔA dividiert und dies später in die Quantensprache umschreibt (Fig. 158, Seite 221, v. u.).

Ein Lichtstrahl von der Frequenz ν ist imstande, beim Zusammentreffen mit einer Molekel, wie wir gesehen haben, gleichzeitig mehrere Transformationen durchzumachen. Zuerst kann er die Ramansche, die Comptonsche oder die Plotnikowsche Streuung ergeben. Dann kann er die kinetische Energie der Molekel vergrößern, d. h. sich in Wärme umwandeln, er kann die Oszillation und Rotation der Molekel verändern und sie zur Aussendung neuer langer Wellen veranlassen. Er kann weiter teilweise als Fluoreszenzstrahlung zurückkehren, kann zur Lostrennung der Elektronen verwendet werden oder die Molekeln auf verschiedene Weise aktivieren und sie dadurch zu weiteren chemischen Umsetzungen veranlassen. Je nach dem einwirkenden Wellengebiet und der chemischen Struktur des Stoffes wird irgendeine von diesen Erscheinungen vorwiegend auftreten. Bei den längeren Wellen tritt die Wärmewirkung stärker in den Vordergrund, bei sehr kurzen Wellen (äußerstes U.V. und Röntgenstrahlen) der photoelektrische Effekt, im sichtbaren Gebiet und im längeren Ultraviolett gestalten sich die Verhältnisse am kompliziertesten (s. die symbolische Zeichnung Fig. 157). Es ist dabei nicht belanglos, ob sich das Molekül

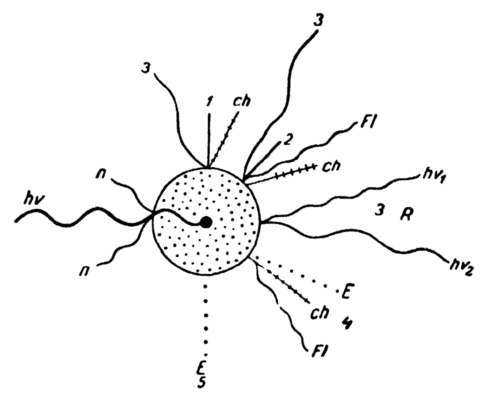


Fig. 157. Transformationen des Strahles $h\nu$. Kombinationen 1, 2, 3, 4, 5. ~ = Wärmestrahlung; — = kinetische Energie; ### ch = chemische Energie; Fl = Fluoreszenz; R = Ramanstrahlung; E = photoelektrischer Effekt; n = Reflexion.

ganz frei und ungestört bewegt oder sich in engem Kontakt mit anderen befindet. Zusammenstöße mit Molekülen des gleichen Stoffes beeinflussen die Verhältnisse und ebenso die mit Molekeln eines anderen Körpers infolge der desaktivierenden Wirkung. J. Stark[1]) hat eine axiale Emission bei manchen Molekeln gefunden. Deshalb könnte auch die räumliche Stellung der Molekel in manchen Fällen einen

[1]) J. Stark, Axialität der Lichtemission usw. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin (1927); Ann. d. Phys. **6**, 637, 663 (1930); Naturwiss. **17**, 658 (1929).

Einfluß auf den Mechanismus der Absorption und Transformation haben. Ohne Nachprüfung ist diese Möglichkeit nicht abzuweisen. Deshalb müssen Photonen von derselben Frequenz auf verschiedene Molekeln gleichzeitig verschiedene Wirkung ausüben. Dazu gesellen sich noch die Wirkungen der ausgelösten Effekte, z. B. der losgetrennten Elektronen, der Fluoreszenz usw. Dazu kommen ferner die darauf folgenden sekundären chemischen Prozesse mit ihren verschiedenen intermediären Möglichkeiten, die natürlich alle der Stufenregel von Ostwald folgen müssen.

Aus dem eben Gesagten erhellt, wie schwer es sein muß, eine photochemische Reaktion quantitativ zu erforschen. Zuerst müssen alle rein chemischen sogenannten Dunkelprozesse mit Hilfe des »Additionsgesetzes« von Plotnikow eliminiert werden, d. h. vom Gesamtprozeß (Licht- + Dunkelprozeß) abgezogen werden (s. S. 286). Dann muß der Streifen der photochemischen Absorption quantitativ erfaßt und dann kann erst der Transformationskoeffizient bei arbeitspeichernden und der Auslösungskoeffizient bei arbeitleistenden Reaktionen bestimmt werden. Die bisherigen Bestimmungen der Quantenausbeute wurden meist ohne die eben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt. Meist bestimmt man die Geschwindigkeit der Reaktion im ersten Stadium ihres Verlaufs, wo sie gewöhnlich noch sehr unsicher ist. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß bei den meisten Reaktionen zu Beginn allerlei Unregelmäßigkeiten auftreten, die entweder durch negative Katalyse (sogenannte Induktionsperiode) oder Autokatalyse usw. hervorgerufen werden, und die natürlich eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, die nur auf diese erste Periode beschränkt wird, ganz illusorisch machen. Man kann die Verhältnisse durch die Zeichnung der Fig. 158 illustrieren. Die Kurve 1 bedeutet den normalen Verlauf, die Kurve 2 den auto-

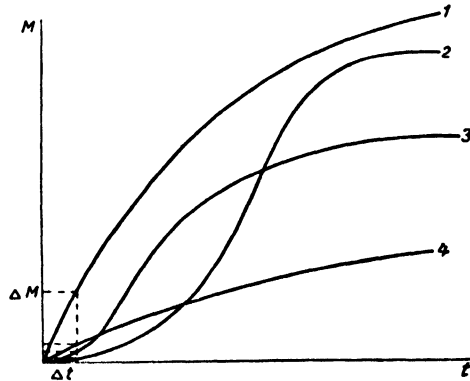


Fig. 158. Reaktionsverlauf: 1 = normal, 2 = autokatalytisch, 3 = negativ katalytisch, 4 = positive Katalyse verschwindet.

katalytischen, die Kurve 3 den durch negative Katalyse stark gedämpften Vorgang und die Kurve 4 den Fall, wo eine positive Katalyse während des Verlaufs verschwindet. Dabei sind noch allerlei mögliche Dunkelprozesse hier gar nicht berücksichtigt. Daraus ist zu ersehen, daß die Bestimmung der Quantenausbeute nach dieser Methode eigentlich schon experimentell sehr mangelhaft ist. Wie man den richtigen Verlauf eines photochemischen Prozesses mißt, wird im Teil III ausführlich beschrieben.

Da die Annahme, daß die Quantenausbeute immer Eins sein muß, infolge ihrer Einfachkeit vielen Forschern sehr verlockend erschien, so wollte man um jeden Preis ihre Gültigkeit beweisen. Da aber die Versuche immer mehr Unstimmigkeiten ergaben, so wollte man sich damit helfen, daß man die Gültigkeit auf einen idealen (also nicht reellen) primären Vorgang verlegte und dann eine Serie von Kettenreaktionen konstruierte, die zusammen den gefundenen Wert der Quantenausbeute erklären sollten. Das ist aber eine rein mathematische, spekulative Aufgabe. Man hat z. B. eine Gleichung $x + my = P$; man möchte aber haben, daß der Koeffizient bei y gleich Eins ist. Dann zerlegt man diese Gleichung in eine Serie anderer Gleichungen, so daß bei der ersten Partialgleichung (die primäre ideale Reaktion in unserem Falle) der Koeffizient gleich eins genommen wird, und die anderen werden so gewählt, daß der summarische Wert sich gleich m ergibt. Hier eröffnet sich natürlich ein sehr dankbares Feld für alle möglichen Phantasiespekulationen, wobei gar nicht berücksichtigt wird, ob die intermediären Reaktionen überhaupt existieren und der Ostwaldschen Stufenregel folgen. Um sich ein Bild zu verschaffen, wieweit es manchmal gehen kann, mögen hier nur einige charakteristische Beispiele angeführt werden. Bekanntlich geht der Prozeß $2CO + O_2 = 2CO_2$ im Ultraviolett sehr langsam vor sich. Setzt man gasförmiges Chlor hinzu, so erfolgt die Oxydation im sichtbaren, vom Chlor absorbierten Licht. Das Chlor wirkt also als photochemischer Katalysator.

Schumacher und Stieger[1]) haben die Kinetik dieser Reaktion näher untersucht und das merkwürdige Resultat erhalten, daß die Geschwindigkeit der Bildung von CO_2 nach der Gleichung

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = J^n_{abs}(CO)^{1/2}$$

verläuft, wo der Exponent n der vom Chlor absorbierten Intensität von der Größe des Behälters und vom Totaldruck abhängt und zwischen 1/2 und 1 schwankt. Es bleibt natürlich die Frage offen, ob nicht vielleicht andere Forscher auch andere Resultate erhalten werden, wie es bisher öfters geschah. Um ihr Ergebnis zu erklären, haben die beiden

[1]) Schumacher und Stieger, Zeit. phys. Chem. (B) **13**, 169 (1931).

Forscher folgende Serie von Kettenreaktionen für das blaue, aber nicht monochromatische Licht aufgestellt:

Kettenserie:

(1) $Cl_2 + \text{Photon} \rightarrow 2\,Cl$
(2) $Cl + CO \rightarrow COCl$
(3) $COCl + O_2 \rightarrow CO_3Cl$
(4a) $CO_3Cl \rightleftarrows CO_3 + Cl$ (5a)
(6) $CO_3 + Cl \rightarrow CO_2 + ClO$
(7) $CO + ClO \rightarrow CO_2 + Cl$
(8) $CO_3 + CO_3Cl \rightarrow 2\,CO + 2\,O_2 + Cl$
(9a) $Cl + \text{Wand} \rightarrow \frac{1}{2}\,Cl_2 + \text{Wand}$
(9b) $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$

Ob alle diese Reaktionen reell sind, ob sie energetisch möglich sind, ob sie der Stufenregel von Ostwald folgen, und ob sie ihrerseits photoaktiv sind, wurde nicht geprüft. Deshalb war auch der Einwand von Warming[1]) berechtigt, daß Kreisprozesse entstehen könnten, falls wir die Reaktionen 2 und 3 zweimal, 4a und 8 je einmal verlaufen lassen. Weiter sollten die Prozesse 2, 3, 8 irreversibel sein, dann müßten diese Prozesse von einer großen Abnahme der freien Energie des ganzen Systems begleitet werden. Bei 4a müßte die freie Energie unverändert bleiben, da es sich um ein Gleichgewicht handelt. Der ganze Kreisprozeß hätte dann eine große Abnahme der freien Energie bedeutet, was unmöglich ist, usw. Von Schumacher[2]) wurden diese Einwände Warmings auch berechtigt gefunden. Wenn man die Literatur über die photochemische Kinetik der letzten 10—15 Jahre, die, nebenbei bemerkt, sehr groß geworden ist, kritisch näher studiert, so wird man viele derartige Konfusionen finden. Den Leser, der für diese Fragen ein besonderes Interesse besitzt, weisen wir auf das Buch von Kistiakowsky, Photochem. Proc., New York (1928), von Griffith und Mc.Keown, Photoproc. in gaseous and liquid systems, New York (1929) und auf die entsprechende Zeitschriftenliteratur der letzten Zeit hin. Die oben erwähnte Reaktion hat auch ihre Vorgeschichte. Zuerst wurde sie von Bütefisch[3]) und Kahle[4]) beobachtet und von Schumacher näher untersucht, wobei er die Quantenausbeute 1000 erhielt[5]). Weiter wurde sie von Bodenstein, Onoda, Lenher, Wagner[6]) [7]) u. a. untersucht. Hier kann nicht weiter auf

[1]) E. Warming, Zeit. phys. Chem. (B) **18**, 153 (1932).
[2]) Schumacher, Zeit. phys. Chem. (B) **18**, 155 (1932).
[3]) Bütefisch, Diss. Hannover (1920).
[4]) Kahle, Diss. Hannover (1922).
[5]) Schumacher, Zeit. phys. Chem. **129**, 341 (1927).
[6]) Bodenstein und Onoda, Zeit. phys. Chem. **131**, 153 (1928).
[7]) Bodenstein, Lenher und Wagner, Zeit. phys. Chem. **3**, 394 (1929).

alle Details dieser Arbeiten und ihre Kritik näher eingegangen werden, der Leser kann aus der entsprechenden Literatur das ihn speziell Interessierende selbst entnehmen. Man muß noch berücksichtigen, daß auch neutrale Moleküle, die weder das aktive Licht absorbieren noch irgendwie reagieren, eine photochemische Reaktion ebenso beeinflussen können, wie sie die Fluoreszenz auslöschen. Von Weber[1]) wurde gezeigt, daß dieselben Stoffe, die das Fluoreszenzauslöschen verstärken, wie es in Kap. p S. 215 näher beschrieben wurde, auch die photochemischen Prozesse desaktivieren. Von Berger[2]) wurde ebenfalls an einer Reihe von Lichtreaktionen die desaktivierende Wirkung verschiedener Neutralsalze festgestellt und untersucht. Und wenn man noch die Ergebnisse der Spektraluntersuchung von Sauerstoff (s. S. 137) berücksichtigt, aus denen die Existenz der freien O-Atome, O_2- und O_4-Moleküle hervorgeht, so erkennt man, wie kompliziert alle diese Vorgänge sind.

Als ein zweites charakteristisches Beispiel kann die klassische Reaktion der Salzsäurebildung im Gaszustande $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ dienen. Bodenstein[3]) hat 1916 folgendes Kettenreaktionssystem zur Erklärung der enorm großen Quantenausbeute von etwa 100 Millionen Prozenten aufgestellt (vergl. S. 473—487).

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl'_2$$
$$Cl'_2 + H_2 = 2\,HCl'$$
$$HCl' \rightarrow HCl$$
$$HCl' + O_2 \rightarrow HCl + O'_2 \rightarrow HCl + O_2$$
$$HCl' + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl'_2$$
$$Cl'_2 \rightarrow Cl_2$$
$$Cl'_2 + H_2 \rightarrow 2\,HCl'$$

Es mögen noch acht weitere Reaktionsschemata angeführt werden, die von anderen Autoren aufgestellt worden sind, nämlich:

Nernst[4]) (1918):

$$2\,Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl'_2 + 2\,Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H + 40000\text{ cal}$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl + 40000\text{ cal}$$
$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$
$$H + Cl \rightarrow HCl$$
$$H + H \rightarrow H_2$$

Göhring[5]) (1921):

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$
$$Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$

---

1) Weber, Zeit. phys. Chem. B **15**, 18 (1931).

2) G. Berger, Rec. Trav. chim. des Pays-Bas **44**, 47 (1925).

3) Bodenstein, Zeit. Elektrochem. **22**, 53 (1916). Vergl. die neuen Untersuchungen von Bodenstein und Schenk, Z. phys. Ch. B **20**, 420 (1933).

4) Nernst, Zeit. Elektrochem. **24**, 355 (1918).

5) Göhring, Zeit. Elektrochem. **27**, 511 (1921).

Thon[1]) (1926):

$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,Cl$
$Cl + Cl_2 \rightarrow Cl_3$
$Cl_3 + H_2 \rightarrow 2\,HCl + Cl$
$Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$
$Cl_3 + O_2 \rightarrow ClO_2 + Cl_2$

Coehn und seine Schüler[2]):

$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,Cl$
$Cl + H_2O \rightarrow HCl + OH$
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$
$2\,Cl \rightarrow Cl_2$

Coehn in neuester Zeit:

$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl'_2$
$Cl'_2 \rightarrow 2\,Cl$
$Cl_2 + H_2 \rightarrow Cl_2 + 2\,H$
$Cl_2 + H \rightarrow HCl + Cl$
$2\,Cl \rightarrow Cl_2$

Chapman[3]) (1915):

$Cl_2 + h\nu = Cl_2$
$Cl'_2 + H_2O \rightarrow [Cl_2 \cdot H_2O]$
$[Cl_2 \cdot H_2O] + H_2 \rightarrow [HCl \cdot H_2O] + HCl$
$[HCl \cdot H_2O] + Cl_2 \rightarrow [Cl_2 \cdot H_2O] + HCl$
etc.

Ritchie und Norrish[4]):

$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl,$
$Cl + H_2 = HCl + H$ (—0,8 kcal)
$H + Cl_2 = HCl + Cl$ (+44,8 kcal)
$H + HCl = H_2 + Cl$ (+ 0,8 kcal)
$Cl + Cl = Cl_2$
$Cl + \text{Wand} = \frac{1}{2}Cl_2$
$Cl + O_2 = ClO_2$
$H + H_2 + O_2 = H_2O + OH$
$H + HCl + O_2 = H_2O + ClO$
$H + O_2 = HO_2$

Rollefson und Eyring[5]):

$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl^*$
$Cl^* + Cl_2 = Cl_3$
$Cl_3 + H_2O = Cl(H_2O) + Cl_2$
$Cl(H_2O) + H_2 = HCl + H + H_2O$
$H + Cl_2 = HCl + Cl$
$Cl + H_2 = HCl + H$

Trifonoff[6]) konstatierte den großen Einfluß der Gefäßwände bei niederen Drucken auf diese Reaktion.

Es ist klar, daß jeder Forscher auch weiter sein eigenes Schema aufstellen wird, und so kann es ohne Ende dauern. Aus diesen beiden Beispielen ist zu ersehen, daß die Unkenntnis der realen, wirklich existenzfähigen Zwischenreaktionen eine große Rolle bei der Aufstellung derartiger Kettenschemata spielt. Es können aber außer den oben angeführten noch weitere Einwände gegen diese Spekulationen gemacht werden. Es ist uns z. B. nichts Sicheres über die Geschwindigkeit der Absorption, d. h. der Aufnahme eines Quants, oder über seine Verweilzeit, d. h. die Lebensdauer des angeregten Zustands, bekannt. W. Kuhn und H. Martin[7]) kommen auf Grund

[1]) Thon, Fortschritte der Chemie, Heft 11, Bd. 18 (1926).
[2]) Coehn und Jung, Zeit. phys. Chem. **110**, 705 (1924). Cöhn und Heymer, Naturw. **14**, 299 (1926).
[3]) Chapman, Trans. Far. Soc. **21**, 547 (1925).
[4]) Ritchie und Norrish, Proc. R. Soc. **140**, 112 (1933).
[5]) G. Rollefson und Eyring, Jour. Am. Ch. Soc. **54**, 170 (1932).
[6]) A. Trifonoff, Zeit. phys. Chem. **3**, 195; **6**, 118 (1929).
[7]) W. Kuhn und H. Martin, Zeit. f. Phys. **81**, 482 (1933).

ihrer beachtenswerten kritischen Studien sogar zu dem Schluß, daß bei Erklärung der primären photochemischen Prozesse auf die Annahme eines durch bestimmte Lebensdauer charakterisierten Zwischenzustandes überhaupt verzichtet werden muß. Weiter kann dieser angeregte Zustand auch auf andere Moleküle und auf die Zersetzungsprodukte übertragen werden. Es ist ja klar, daß nicht alle Moleküle gleich stark angeregt werden. Es muß hier ein uns noch unbekanntes Verteilungsgesetz vorliegen; ebenso reagieren auch nicht alle angeregten Moleküle gleichzeitig und gleichartig. Es ist eine vollständig willkürliche Annahme, daß bei Chlor (freiem wie gebundenem, z. B. in HCl, CCl_4, $(AgCl)_n$ usw.) nur ein freies Valenzelektron bevorzugt vom Lichte angegriffen wird. Viel wahrscheinlicher ist es, daß jedes von ihnen auf verschiedene Art und Weise beeinflußt wird. Dazu kommen noch die katalytischen Wirkungen verschiedener Art: des Lösungsmittels, der Verunreinigungen, der Gefäßwände, der sich bildenden Produkte auf die Teilreaktionen und ihre möglichen Photoaktivierungen, Deaktivierungen und Aktivierungen durch Stöße [1]), Energieübertragung durch Schwingungen, Strahlungen, Translation usw. Nun behauptet noch Smits [2]), daß bei Bodenstein und manchen anderen Forschern der Grad der Trocknung des Gasgemisches bei weitem unter dem war, den Baker schon im Jahre 1912 erreicht hatte und bei dem der Reaktionsverlauf ein ganz anderer ist. Je tiefer man also in dieses Walddickicht eindringt, desto dunkler wird es. Und es ist kaum zu erwarten, daß auf diesem Wege die Lösung der hier aufgestellten Probleme herbeigeführt werden kann [3]).

b) Charakteristische Beispiele.

Zum Abschluß dieses Kapitels seien hier noch einige typische Beispiele angeführt, die uns den großen Einfluß der Molekularstruktur, des Lösungsmittels, der Konzentration, der Temperatur, der Gefäßwände und der Wellenlänge auf die Quantenausbeute illustrieren.

Als ein schönes Beispiel des konstitutiven Einflusses auf die Quantenausbeute kann die Untersuchung von West und Paul [4]) über die Photolyse der Alkyljodide im äußersten Ultraviolett in einem vollständig indifferenten Medium, wie Hexan, dienen. Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle 19 wiedergegeben. Der Temperaturkoeffizient ist in diesem Absorptionsgebiete gleich Eins.

---

1) Über Umsatz in die Schwingungsenergie durch Stöße s. Franck und Eucken, Zeit. phys. Chem. B **20**, 460 (1933) und Eucken und Becker, ebd. S. 467.

2) A. Smits, Zeit. phys. Chem. **B**, **28**, 31 (1935); **A**, **172**, 1 (1935).

3) Eine populäre Besprechung der wichtigsten Kettenreaktionen ist von Clusius, Fort. d. Chemie **21**, Heft 5 (1932) gegeben. Vergl. Schwab und Fries, Z. Elektroch. **39**, 586 (1933).

4) W. West und B. Paul, Trans. Faraday Soc. XXVIII, 688 (1932).

Die Versuchstemperaturen waren 25° und 35°. Hexan beginnt das Licht erst von 200 mμ zu absorbieren. Die Ausbeuten sind in Prozent gerechnet.

Strukturwirkung.

Tabelle 19.

Quantenausbeuten bei Alkyljodidphotolyse im Hexan.

Substanz	313 mμ	261 mμ	261:313
Methyljodid	0,8	5.2	6.5
Vinyljodid	15	46	3.1
Äthyljodid	30	58	1.9
n-Propyljodid	33	68	2.1
iso-Propyljodid	65	115	1.8

Die Quantenausbeute wächst also mit dem Gewicht des Radikals stark an, aber auch der rein konstitutive Einfluß tritt sehr deutlich bei iso- und n-Propyljodid auf. Auch der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient in diesem Gebiete gleich Eins ist, während er im blauvioletten Gebiet bei den meisten Reaktionen mit photoaktiven Halogenkomponenten gleich 1,40 ist (s. S. 238), ist sehr charakteristisch. Die Quantenausbeuten sind hier von Konzentrationsänderungen unabhängig, aber das Verhältnis derselben bei den beiden Wellenlängen ist nicht konstant. Es wäre interessant zu bestimmen, durch welche physikalischen oder chemischen Faktoren, wie z. B. Dielektrizitätskonstante, Dipolmomente usw., die Änderung der Quantenausbeute bedingt wird, oder ob das ein rein konstitutiver Einfluß ist.

Als ein weiteres schönes Beispiel für die Beeinflussung der Quantenausbeute durch das Lösungsmittel und auch die Wellenlänge kann die Photolyse des Diazoessigesters dienen, die von E. Wolf[1]) gründlich studiert wurde. Wir stellen die Resultate seiner Messungen tabellarisch zusammen (Tab. 20). Die Ausbeuten sind in Prozenten ausgedrückt.

Mediumwirkung.

Tabelle 20.

Quantenausbeuten bei Diazoessigesterphotolyse in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Aktive Wellenlängen in mμ				
	260	280	313	366	420
Hexan	111	102	54	31	20
Alkohol	135	110	34	15	12
Methylalkohol	142	110	38	14	12
Wasser	280	—	63	12	—

[1]) E. Wolf, Zeit. phys. Chem. B **17**, 46 (1932).

Auch eine Änderung der Quantenausbeute mit der Wellenlänge ist deutlich erkennbar.

Als zweites Beispiel kann die Zersetzung von N-Chlorazetanilid in verschiedenen Lösungsmitteln dienen, das von Hodges[1]) bei 366 mμ untersucht wurde.

Tabelle 21.

Quantenausbeuten bei Photolyse von N-Chlorazetanilid.

Lösungsmittel	CCl_4	$CHCl_3$	C_6H_5Br	C_6H_5Cl	C_6H_6	Toluol	C_6H_{12}	Dekalin
Quantenausbeute in %	ca. 600	1700	1700	1700	3000	12000	16000	18800

Auffallend ist die relativ kleine Quantenausbeute in den Halogenverbindungen und besonders in Tetrachlorkohlenstoff.

Auch hier wäre es interessant zu bestimmen, durch welche Faktoren die Änderung der Ausbeute bedingt wird.

Das erste Beispiel zeigt den konstitutiven Einfluß, das zweite den Einfluß des Lösungsmittels auf die Quantenausbeute. Mit wachsender Wellenlänge fällt die Ausbeute stark. Nun wollen wir noch ein Beispiel für die starke Veränderung der Ausbeute mit der Wellenlänge vorführen. Boll[2]) hat den Einfluß der Wellenlänge bei der Photolyse der Tetrachlorplatinwasserstoffsäure näher studiert; die Resultate sind in der Tabelle 22 angeführt.

Einfluß der Wellenlänge.

Tabelle 22.

Quantenausbeuten bei Tetrachlorplatinwasserstoffsäurephotolyse in wäßrigen Lösungen.

Aktive Wellenlängen in mμ	238	240	248	254	265	297	310	366	436	546
Quantenausbeuten in % ..	470	370	280	190	150	25	7	2,6	0.33	0.09

Die Messungen erstrecken sich auf ein großes Welleninterwall, was diese Untersuchung besonders wertvoll macht.

Einfluß der Konzentration und Wellenlänge.

Die Photolyse von KNO_3 ergab nach Warburg[3]) eine starke Variation der Quantenausbeuten mit Konzentration und Temperatur, wie aus der Tabelle 23 zu ersehen ist:

[1]) F. Hodges, Jour. chem. Soc. s. 240 (1933).

[2]) Boll und Mitarb., Ann. Phys. **2**, 5, 226 (1914); C. r. **158**, 32 (1914); **157**, 115 (1913); **156**, 138, 313, 691 (1913); **154**, 881 (1912); Soc. Franc. de Phys. **37**, 7 (1913).

[3]) E. Warburg, Preuß. Ak. 1228 (1918).

Tabelle 23.
$\lambda = 207\,m\mu$. Konzentrationseinfluß.

Konz. des KNO_3	0.33	0,033	0,0033 norm.
Quantenausbeute in % ..	25	19	10

Tabelle 24.
Einfluß der Wellenlänge KNO_3 = 1 norm.

Wellenlänge in $m\mu$	254	270	280	302	313	335	366
Quantenausbeute in %	30	7	2,4	1,3	1,0	1,4	0,0

Die Ausbeute fällt mit wachsender Wellenlänge ähnlich wie in den Tab. 20, 22, während sie nach der Theorie wachsen müßte, und außerdem durchläuft sie noch ein Minimum bei 313 $m\mu$ (Villars) [1]).

Einfluß der Temperatur und Wellenlänge.

Die Quantenausbeuten bei der Chlorierung der Oxalsäure sind von Bhattacharya und Dhar [2]) gemessen worden. Die Resultate sind in der Tabelle 25 wiedergegeben.

Tabelle 25.
Chlorierung der Oxalsäure.

Wellenlänge in $m\mu$	472	565	730	850
	Quantenausbeuten in %			
Temperatur 15° ...	450	380	210	63
Temperatur 25° ...	860	720	490	75
Temperatur 35° ...	1690	1260	860	94

Lichtintensitätswirkung.

Von Dhar [3]) ist eine Reihe von Reaktionen in bezug auf den Einfluß der Lichtintensität auf die Quantenausbeuten näher untersucht worden (s. Tabelle 26):

Tabelle 26.

Blenden-verhältnis	Quantenausbeuten in % bei $\lambda = 472\,m\mu$ der Reaktion:					
	Br_2 + Alkoh.	J_2 + Azeton	$KMnO_4$ + Weins.	CrO_3 + Zitronens.	Br_2 + Methylalk.	HCl + Zucker
2	320	4100	9300	800	620	165000
0.8	460	5300	13200	1160	790	192000

1) Villars, Jour. Am. Ch. Soc. **49**, 326 (1927).
2) Bhattacharya und Dhar, J. ph. chim. **26**, 556 (1929).
3) Dhar, The chem. Action of Light, s. 349, London (1931).

Gefäßwirkung.

Die Versuche von Mellville[1]) über die PH_3-Zersetzung haben sogar eine Änderung der Quantenausbeute mit der Gefäßgröße von 49—56% ergeben, während die anderen Faktoren, wie Druck usw. ohne Einfluß waren.

c. Zusammenstellung der Quantenausbeuten verschiedener Reaktionsklassen.

Aus dem großen zur Verfügung stehenden Versuchsmaterial seien hier wegen Raummangels nur einige besonders kontrastvolle Beispiele in Form der Tabelle 27 angeführt. Die überwiegende Mehrzahl der Reaktionen ergibt Quantenausbeuten von 300 bis 5000%.

Tabelle 27.

Reaktion	Quantenausbeute in %
Oxydation durch O_2 von:	
Benzaldehyd [4]) (366 mμ)	1 Million
Benzaldehyd (313 mμ)	590 000
Heptaldehyd [4]) (254 mμ)	1,5 Million
Heptaldehyd (313 mμ)	750 000
Oenantaldehyd [4]) (313 mμ)	800 000
Oenantaldehyd (254 mμ)	1,6 Million
$Na_2S_2O_3$ [4]) (254 mμ)	3,2 Millionen
$Na_2S_2O_3$ (265 mμ)	4,7 Millionen
Oxydation durch CrO_3 von:	
Zitronensäure [6]) 30° bis 50°) (Sonnenlicht)	9100 bis 15 900
Zitronensäure wie oben + $MnSO_4$	93 200 bis 182 400
Milchsäure [6])	2360 bis 8484
Milchsäure bei Lampenlicht (472 mμ, 565 mμ, 730 mμ)	200 bis 800
Photolyse von:	
$Na_3Co(NO_2)_6$ in H_2O [6]) (Sonnenlicht)	24 000 bis 61 400
id. Lampenlicht (von 20° bis 40°; 472 bis 850 mμ)	1740 bis 92
Oxalsäure [3]) in H_2O	
Oxalsäure [3]) bei 265 mμ	1,0
Oxalsäure [3]) bei 300 mμ	0,4
Oxalsäure [3]) bei 366 mμ	0,094
$KClO_3$ [15]) (254 mμ)	1,0
KNO_3 in Gegenw. von $P_H = 9{,}9$	
KNO_3 in Gegenw. von 254 mμ	30,0
KNO_3 in Gegenw. von 270 mμ	7,0
KNO_3 in Gegenw. von 280 mμ	2,4
KNO_3 in Gegenw. von 302 mμ	1,3
KNO_3 in Gegenw. von 313 mμ	1,0
KNO_3 in Gegenw. von 335 mμ	1,4
KNO_3 in Gegenw. von 360 mμ	0,0
$Fe(CNS)_3$ in H_2O [6]) [10])	
T — 20 — 40°; 472 bis 850 mμ	250—1240

[1]) Mellville, Proc. R. Soc. **139**, 541 (1933).

Reaktion	Quantenausbeute in %
Photolyse von	
AgCl fest[13]) (405 mμ)	40
AgBr fest[13]) (475 mμ)	30
AgCl[9]) (krist.) (366 mμ)	15
Ag Cl mit $NaNO_2$ (313 mμ)	ca. 100
AgBr[3]) (krist.) (436 mμ)	40
AgBr[3]) (gefällt) (436 mμ)	40
AgBr mit $NaNO_2$ (436 mμ)	93
AgBr mit $NaNO_2$ (366 mμ)	ca. 100
AgBr-Platten (Röntgenlicht)	
AgBr-Platten 0,0245 mμ	92 000
AgBr-Platten 0,063 mμ	36 300
AgBr-Platten 0,109 mμ	21 000
AgBr-Platten 0,154 mμ	14 800
Zuckerhydrolyse[6]) 30° bis 45°; 472—850 mμ	63 000—11 200
Ameisensäure[3]) (260—360 mμ)	270 bis unendlich klein
Umlagerungen und Polymerisation von:	
O-Nitroterephthalaldehyd[14]) (373 mμ—325 mμ)	10
Diaethylmaleinsäureester[8]) (436 mμ)	29 500
Diaethylmaleinsäureester + Br_2 als Katalysator (546 mμ)	15 500
Maleinsäure in Fumarsäure[20]) 282 mμ	3,2—3,5
Maleinsäure in Fumarsäure 254 mμ	4,3—4,8
Maleinsäure in Fumarsäure 207 mμ	3,2—3,7
Fumarsäure in Maleinsäure 254 mμ	9,8—8,7
Fumarsäure in Maleinsäure 282 mμ	13,3—9,9
Styrolpolymerisation[19])	93 500
Vinylazetatpolymerisation[19]) (230—254 mμ)	ca. 100
Vinylazetatpolymerisation[19]) (300—400 mμ)	1 Million
Photosynthesen von	
$H_2 + Cl_2$[7]) blauviolett	100 Millionen
$H_2 + Cl_2$[17]) blauviolett	15 Millionen
$H_2 + Cl_2$[1]) 546 mμ bis 254 mμ	13,4—2,0 Mill.
$H_2 + Cl_2$[12]) 405 mμ	60 Millionen
Cl_2[2]) + H_2O (360—405 mμ)	ca. 200
Cl_2[5]) + Zimtsäure (360—436 mμ)	700—200
Br_2[10]) + m-Nitrobenzylidenmalonester (488 mμ)	9
J_2[15]) + Diazoessigester ($N_2CHCOOC_2H_5$) (546 mμ) (Jodkonz. von 0,017 bis 0,2)	25 bis 174

Literatur zu der Tabelle 27.

1) Allmand und Beesley, Nature **128**, 164 (1929).
2) Allmand, Cunliff und Maddison, Jour. Chem. Soc. London. **131**, 655 (1927).
3) Allmand und Reeve, Jour. Chem. Soc. **129**, 2852 (1926).
4) H. Bäckström, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 146, 1460 (1927); Far. Soc. **24**, 601, 706 (1928).
5) Basu, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 341 (1929).

[6]) A. Bhattacharya und N. Dhar, Z. anorg. Ch. **176**, 388 (1928); Indian Ch. Jour. **6**, 132, 143, 451, 829 (1929).
[7]) Bodenstein und Dux, Zeit. phys. Chem. **85**, 229 (1913).
[8]) Eggert und Borinski, Phys. Zeits. **26**, 865 (1925).
[9]) Feldmann und Stern, Zeit. phys. Chem. **26**, 50 (1934).
[10]) Ghosh, Basu und Bhattacharya, Purkayastha, Zeit. phys. Chem. **7**, 285; **9**, 128 (1931). Indian Jour. Ch. Soc. **5**, 183 (1928).
[11]) Günther und Tittel, Zeit. Elektroch. **30**, 653 (1935).
[12]) Harris, Proc. Nat. Ac. Sc. **14**, 110 (1928).
[13]) Hilsch und Pohl, Zeit. f. Phys. **64**, 612 (1930).
[14]) Janssen, Zeit. phys. Ch. **18**, 241 (1932).
[15]) Mellor und Noyes, Journ. Amer. Soc. **52**, 527 (1930).
[16]) Newling, Staveley, Moelwyn und Hughes, Far. Soc. **29**, 1155 (1933).
[17]) Ritchie und Norrish, Proc. Roy. Soc. London, **146**, 99, 112 (1933).
[18]) Taylor und Vernon, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2537 (1931).
[19]) Villars, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 326 (1927).
[20]) E. Warburg, Preuß. Ak. S. 960 (1919).

d) Über die Quantenausbeuten bei photographischen Platten.

In der Zusammenstellung der Quantenausbeuten der Tabelle 27 fehlen die Angaben für die photographischen Platten im sichtbaren Licht, und zwar aus folgenden Gründen. Viele Forscher haben sich bemüht, diese zu bestimmen, wobei fast jeder nahe an 100% Ausbeute bekam und die Resultate der anderen für irrig erklärte. Berücksichtigt man die Kompliziertheit des Problems, so sind solche Differenzen und Meinungsverschiedenheiten nicht verwunderlich. Die photographische Platte ist doch, wie der Verfasser [1]) schon im Jahre 1923 betont hat, ein Kunsterzeugnis, das nicht als Objekt der wissenschaftlichen Forschung zwecks Feststellung irgendwelcher Gesetze, sondern nur als Anwendungsobjekt für wissenschaftliche Forschung dienen kann. Die Emulsion wird durch Mischung verschiedener Emulsionen und durch andere Kunstgriffe hergestellt. Sie stellt ein disperses System dar, wo die kompliziertesten Lichtreflexions- und Streuverhältnisse auftreten. Die Gelatine selbst absorbiert das Licht von 615 mμ (25%) angefangen bis 366 mμ (95%) und weiter vollständig, so daß das direkte, gestreute und reflektierte Licht teilweise von der Gelatine vernichtet wird. Außerdem bildet die Gelatine komplexe Verbindungen mit Silberhalogenen von verschiedener Art, die ihre eigene Absorption und Photoaktivität besitzen. Die Gelatine enthält Sulfoverbindungen, die mit Silber $(Ag_2S)_n$, vielleicht auch noch Komplexe mit Gelatine bilden, die katalytisch wirken können. Dazu kommen Verunreinigungen, die aktivierend und desaktivierend wirken können, Verschiedenheiten der

[1]) J. Plotnikow, Trans. Far. Soc. **19**, Part. 2 (1923).

Gelatinesorten und der Vorbereitungsart der Emulsion usw. Das sind alles Faktoren, die meist schwer faßbar und reproduzierbar sind. Anders steht es mit bindemittelfreien Platten oder reinen Kristallen von Halogensilber. Hier konnte man hoffen, ein ähnliches Verhalten zu finden, wie bei KBr, NaCl u. a., die von Hilsch und Pohl untersucht wurden und wo sehr einfache Verhältnisse gefunden wurden (s. S. 129). Aber auch hier ist das Verhalten abweichend. Das hängt wohl damit zusammen, daß das Silber, im Grunde genommen, zu der 8. Gruppe des periodischen Systems gehört und acht wenn auch schwach ausgeprägte Valenzen besitzt (s. Silber, Teil IV). Das Chlor hat auch sieben Valenzen frei. Die Silberhalogene sind bekanntlich unlöslich, was auf Polymerisierung schließen läßt. Man nimmt an, daß das Silberhalogen in der Form von $(AgHal)_8$ existiert, d. h. daß mehrere Valenzen, wenn auch schwach, an der Bindung beteiligt sind. Darum muß sein photochemisches Verhalten anders sein als das der Alkalihalogenide. Das sieht man schon aus dem Absorptionsspektrum, denn die Spektren von Li bis Cs sind ganz gleich, nur mit steigendem Atomgewicht etwas zu den längeren Wellen hin verschoben (S. 131); das Spektrum von Silberhalogenen hat ein ganz anderes Aussehen (s. T. IV). Es wäre nach Meinung des Verfassers sehr erwünscht, den Grund dieses Unterschiedes im Bau der Spektren näher zu erforschen und mit dem photochemischen Verhalten der Stoffe in Verbindung zu bringen. (Vergl. auch das Kap. über Silber in IV. Teil).

e) Schlußbetrachtungen.

Wir haben ein großes Zahlenmaterial, welches, wenn wir alle einzelnen Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen, Wellenlängen usw. berücksichtigen, etwa 10000 einzelne Messungen umfassen würde, und das berechtigt uns zu manchen Schlußfolgerungen. Wir haben Schwankungen der Quantenausbeuten von 100 Millionen Prozent bis zu einem Hundertmillionstel Prozent mit allen möglichen Zwischenwerten erhalten. Nach der Wahrscheinlichkeitstheorie müssen auch Fälle auftreten, wo die Ausbeute nahe um 100% liegt. Und das trifft auch in der Tat zu; ihre Zahl ist aber so gering, daß sie die Forderungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung kaum übersteigen dürfte. So viel kostbarer Zeit und Energie vieler tüchtiger Forscher bedurfte es, um die einfache Tatsache endgültig festzustellen, daß aus der Photochemie die Chemie nicht gestrichen werden darf.

Nun fragt es sich, ob weitere Bestimmungen der Quantenausbeuten lohnend sind. Es ist klar, daß man in praktischen Fällen, wo man den Nutzeffekt einer Reaktion wissen muß, diesen unter den entsprechenden Versuchsbedingungen bestimmt. Vielleicht hat es noch einen Sinn,

die Bestimmung des Transformationskoeffizienten der arbeitspeichernden Reaktionen im ganzen Streifen der photochemischen Absorption unter verschiedenen Versuchsbedingungen und die Bestimmung des Auslösungskoeffizienten bei den stark exothermen Reaktionen in Verhältnis zu ihrer Reaktionswärme auszuführen. Es könnte sich eine reziproke Beziehung ergeben, indem die Reaktionen mit großen Wärmetönungen einer weit kleineren Auslösungsenergie zur Aufrechterhaltung ihres Verlaufs bedürfen, und umgekehrt, wobei anzunehmen ist, daß ein Teil der während des Lichtprozesses frei werdenden Reaktionsenergie auch ohne Lichteinfluß den anderen Teil der Moleküle aktiviert; ähnlich wie es Oberhauser und Mitarbeiter bei der Oxydation der Oxalsäure mit geringe nMengen von $KMnO_4$ konstatiert haben (s. S. 216). Das würde heißen: je kleiner die photochemischen Aktivierungsenergien, je größer die Reaktionswärmen sind und ein je größerer Teil von den letzteren zur weiteren Aktivierung der Reaktionskomponenten verwendet wird, desto größer wird auch der Auslösungskoeffizient sein, wie es z.B. bei der Reaktion $H_2 + Cl_2$ der Fall ist. Alle Faktoren, die die beiden Aktivierungsarten beeinflussen, beeinflussen auch den Reaktionsverlauf. Faßt man alle diese Faktoren quantitativ, so könnte man den Reaktionsverlauf der exothermen Prozesse auch ohne jede Kettenreaktionsmystik quantitativ beschreiben. Weiter wäre es lohnend, den Einfluß der photochemischen Katalyse auf die Quantenausbeute, besonders bei den arbeitspeichernden Prozessen, zu studieren. Hier könnte man manche Befunde von praktischer Bedeutung erhalten.

f) Kurze historische Notizen.

Im Jahre 1900 hat Planck eine wissenschaftliche Großtat vollbracht, indem er bei der Begründung seines berühmt gewordenen Strahlungsgesetzes die Quantenhypothese schuf, nach der bei den einzelnen Elementarprozessen der Emission und der Absorption der Strahlung die Strahlungsenergie nicht kontinuierlich, sondern in diskreten Quanten übergeht. Wesentlich ist hierbei die Größe $h\nu$, die Energie eines Quants. Einstein wandte 1905 die Quantenvorstellung auf die lichtelektrischen Vorgänge an; danach ist bei einem Elementarprozeß die Energie $h\nu$ des absorbierten Lichtquants gleich der Summe aus der Ablöse- und Austrittsarbeit und der kinetischen Energie des austretenden Photoelektrons (s. S. 148).

Im Jahre 1907 sagte der Verfasser in seinem Vortrage »Der gegenwärtige Stand der Photochemie« auf dem Mendelejeff-Kongreß zu Petersburg unter anderem folgendes: »Stellen wir uns vor, daß unter dem Einflusse des Lichtes in den Lösungen eine den Gasen ähnliche Ionisation (verschieden von der elektrolytischen) stattfindet, so werden die Erscheinungen: Verschiedenheit des Mechanismus, der

kleine Temperaturkoeffizient, die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der absorbierten Lichtmenge und die enge Verwandtschaft mit den Erscheinungen der Fluoreszenz und Absorption verständlich.« Der Verfasser nahm also schon damals an, daß durch das Licht ein innerer lichtelektrischer Vorgang hervorgerufen wird. Im Jahre 1908 hat J. Stark zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß eine Molekel zur photochemischen Umsetzung eines Lichtquants $h\nu$ bedarf. Hiermit wurde der erste Versuch gemacht, die chemische Energieform mit der Strahlung quantitativ auf Grund der neuen Auffassung über die Energie des Lichtes zu verbinden. Stark hat aber schon damals klar erkannt, daß man eine 100 %ige Transformation nicht erwarten darf. In seinem ersten Werke »Photochemie« vom Jahre 1910 hat der Verfasser diesen Gedanken von Stark als eine geistreiche Arbeitshypothese bezeichnet, die aber »Schritt für Schritt experimentell nachgeprüft werden muß«. Im Jahre 1912 hat Einstein versucht, den Starkschen Gedanken thermodynamisch zu begründen.

Ungeachtet dessen, daß die ersten Berechnungen der Quantenausbeuten auf Grund des damals vorhandenen Versuchsmaterials, die von Winther (1912) und Bodenstein (1913) angestellt wurden, sehr enttäuschend und zur Vorsicht mahnend ausgefallen waren, wurde diese Arbeitshypothese von Stark nach dem Kriege zum absoluten photochemischen Äquivalentgesetz von Einstein (oder auch Faraday-Einstein nach Weigert) dekretiert, das unter allen Umständen eine 100 %ige Transformation der Lichtenergie in die chemische forderte. Da aber das negative Versuchsmaterial immer mehr wuchs, so mußte man, um den Schein einer Gesetzlichkeit zu wahren, Zuflucht zu verschiedenen Anregungszuständen, Spekulationen und Kettenreaktionen nehmen. Im Jahre 1925 hat die Londoner Faraday Society in Oxford einen Kongreß zwecks Diskussion über diese Frage zusammenberufen, wo die ganze Kompliziertheit dieser Frage erst recht in die Erscheinung trat. Der Leser, der sich für die geschichtliche Entwicklung der Kämpfe um diese Frage besonders interessiert, sei auf die nachfolgende Literaturzusammenstellung hingewiesen.

M. Bodenstein, Zeit. phys. Chem. **85**, 329 (1913); Zeit. anorg. Chem. **43**, 829 (1930).
A. Byk, Zeit. wiss. Photogr. **21**, 197 (1922).
Christiansen und Kramers, Zeit. phys. Chem. **103**, 91 (1922); **104**, 451 (1923).
Faraday Society, Oxford-Kongreßband **21**, part 3 (1926); deutsche Übersetzung in Zeit. phys. Chem. Band 120 (1926).
J. Ghosh, 12. Indian Science Congress, Presidential Adress (1925).
A. Einstein, Ann. Phys. **37**, 332; **38**, 381 (1912); Jour. Phys. **3**, 277 (1913); Verhand. d. deutsch. phys. Ges. **18**, 318 (1916).
E. Marx, Ann. Phys. **41**, 161, 124 (1913).

W. Nernst, Wiener Neue Freie Presse Nr. 21 766, Sonntag, 19. April, s. 7 (1925); Chem. Zeitung **46**, 834 (1922); Zeit. Elektrochem. **24**, 335 (1918).
J. Plotnikow, Ber. 1. Mendelejeff-Kongreß, Petersburg (1907—08); »Photochemie«, s. 117 (1910); Zeit. wiss. Photogr. **21**, 134 (1922); **22**, 108 (1923); Zeit. Phys. **36**, 271 (1926); **38**, 501 (1926); Photogr. Korresp. (Wien) s. 65 (1922); **63**, 4 (1927); Zeit. Elektrochem. **33**, 213 (1927); Camera (Luzern) **4**, 113 (1925); **5**, Heft 5 (1926); Jour. Indian Chem. Soc. **6**, 635 (1929); Zeit. phys. Chem. **120**, 69, 290 (1926); »Grundriß der Photochemie« (1923).
J. Stark, Phys. Zeit. **9**, 889, 904 (1908); Ann. Phys. **38**, 467; **39**, 496 (1912); »Prinzipien der Atomdynamik« II, Leipzig (1911).
O. Stern und M. Volmer, Zeit. wiss. Photogr. **19**, 275 (1920).
E. Warburg, Preuß. Akad. 746 (1911); 216 (1912); 644 (1913); 684, 872 (1914); 314 (1916); 300, 1228 (1918); 9, 60 (1919); Zeit. Elektrochem. **26**, 54 (1920); **27**, 133 (1921); Chem. Ztg. **48**, 722 (1924); Naturwiss. **12**, 1058 (1924).
Ch. Winther, Z. wiss. Photogr. **11**, 92 (1912); Zeit. phys. Chem. **85**, 327 (1913).
M. Volmer und Riggert, Zeit. phys. Chem. **100**, 266 (1922).

3. Einfluß der Temperatur.

a) Klassifikation der Temperaturkoeffizienten.

Der Primärvorgang bei den Lichtreaktionen besteht, wie wir gesehen haben, in der Aktivierung des Moleküls durch das im Gebiete der photochemischen Absorption absorbierte Licht. Deshalb muß dieser Vorgang, ähnlich dem bei den lichtelektrischen Erscheinungen oder der Fluoreszenz, von der Temperatur weitgehend unabhängig sein. Chemisch gesprochen heißt das, daß der gewöhnliche Temperaturkoeffizient T.K. $= \frac{K_{T+10}}{K_T}$ gleich oder sehr nahe Eins sein muß. Die Versuche haben dies im großen und ganzen auch bestätigt. Die erste Bestimmung eines photochemischen Temperaturkoeffizienten rührt von Eder schon vom Jahre 1879 her. 1902 hat Goldberg darauf hingewiesen, daß die meisten damals bekannten Temperaturkoefffzienten wirklich nahezu Eins sind. Plotnikow hat im Jahre 1910 darauf aufmerksam gemacht, daß nicht alle Koeffizienten nahezu den Wert Eins haben, sondern es treten Gruppen mit größeren Werten auf, und man könnte sie in drei Gruppen mit den Mittelwerten 1,04, 1,20 und 1,45 einteilen. Die erste Gruppe umfaßt die größte Zahl der Lichtreaktionen, die zweite die kleinste, und in die dritte fallen hauptsächlich die Reaktionen, bei denen als photoaktive Komponente die Halogene auftreten, wobei das wirksame Licht im Blau-violett liegt. In diesem Gebiete besitzen die Halogene einen oder mehrere Streifen der photochemischen Absorption. Es ist klar, daß die Größe des Temperaturkoeffizienten im Gebiete jedes Streifens von der Wellenlänge unabhängig sein muß. Die Werte der T.K. der benachbarten Streifen werden keine großen Differenzen aufweisen können.

Da die Lichtreaktionen meist von gewöhnlichen Dunkelreaktionen

begleitet werden und die letzteren bekanntlich große Temperaturkoeffizienten besitzen, so müssen diese Prozesse sorgfältig unter Benutzung des Plotnikowschen Additionsgesetzes eliminiert werden, was leider sehr selten oder doch nicht mit genügender Sorgfalt geschieht. Dann wird der Wert aber immer größer ausfallen, als er tatsächlich ist, was zu unliebsamen Komplikationen bei der Deutung dieser Erscheinung führen kann. Man muß danach trachten, die Lichtreaktion bei möglichst tiefen Temperaturen und starkem Licht zu untersuchen, wo die Dunkelprozesse sehr abgeschwächt auftreten und die Eigenschaften der Lichtreaktionen um so schärfer hervortreten. Die Dunkelprozesse müssen außerdem noch für sich bestimmt und dann vom Gesamtvorgang abgezogen werden. Auch die katalytischen Verunreinigungen, besonders Feuchtigkeit, können störend wirken. Die Feuchtigkeit z. B. wirkt meist beschleunigend. Bei tiefen Temperaturen kann sie infolge des Ausfrierens aus dem Reaktionsgemisch ausscheiden und somit eine starke Änderung des T. K. ergeben. Die Photokatalysatoren können wiederum neue, parallel verlaufende Prozesse hervorrufen, die ihre eigenen T.K. besitzen. Dadurch könnte der Wert des T.K. der reinen Lichtreaktion auf unliebsame Weise verändert werden. (s. S. 362).

Aus der Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten ergibt sich: Der verbreitetste Wert, der zugleich auch die verschiedensten Reaktionsklassen umfaßt, ist der der ersten Gruppe 1,04, was eigentlich mit unseren Anschauungen und Kenntnissen über die Eigenschaften der Lichtreaktionen in vollem Einklange steht. Die zweite Gruppe macht einen unsicheren Eindruck, weil viele von diesen Reaktionen, von anderen Forschern untersucht, andere Werte ergeben haben. Es ist wohl anzunehmen, daß sich bei weiteren Nachprüfungen dieser Reaktionen, besonders der älteren Arbeiten, andere Werte ergeben werden. Zugleich sei bemerkt, daß der Wert 1,20 sehr charakteristisch für die Diffusionsvorgänge ist, und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei manchen Reaktionen, besonders solchen, die in der Gasphase verlaufen, diese Vorgänge auch bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend sein können.

Das Hauptinteresse konzentrierte sich schon lange auf die dritte Gruppe (s. Tab. 28) mit Temperaturkoeffizienten vom mittleren Wert 1,45, und das Interesse wird noch dadurch erhöht, daß diese Koeffizienten hauptsächlich diejenigen Reaktionen geben, bei denen als photoaktive Komponente die Halogene Chlor, Brom, Jod unter Einwirkung des sichtbaren Lichtes, hauptsächlich des Blauvioletts, auftreten. Der Verfasser hat schon im Jahre 1910 auf dieses merkwürdige Verhalten aufmerksam gemacht und sogar vorauszusagen gewagt, daß man auch bei Chlorreaktionen denselben Wert 1,4 erhalten müsse (damals waren

Dritte Gruppe der photochemischen Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 28.

Reaktion	T. K.
$H_2 + Cl_2$ (sauerstoffrei) [13], $T^0 = 45^0—25^0$, Bandengebiet	1,48
$H_2 + Cl_2$, Kontinuumgebiet	1,37
$H_2 + Cl_2$, Kontinuumgebiet, Spuren von O_2	1,12
$H_2 + Cl_2$ [17]) 550—530 mμ ($90^0—10^0$)	1,50
$H_2 + Cl_2$ 490—471 mμ ($90^0—10^0$)	1,31
$H_2 + Cl_2$ 460—440 mμ ($90^0—10^0$)	1,21
2HJ + O in H_2O [18]); 436 mμ ($50^0—5^0$)	1,39
CHJ_3 + O in Alkohol; 436 mμ ($50^0—5^0$)	1,42
CHJ_3 + O id. in Benzol [18]); 436 mμ ($50^0—5^0$)	1,42
Br_2 + Zimtsäure in Benzol [18]); 436 mμ ($50^0—5^0$)	1,37
Br_2 + Zimtsäure in CCl_4 [18]); 436 mμ ($50^0—5^0$)	1,41
Br_2 + Benzol [18]); 436 mμ ($50^0—5^0$)	1,40
$Cl + H_2O$ [6]); ($30^0—5^0$)	1,40
Cl_2 + Benzol [19]); ($20^0—6^0$)	1,50
Cl_2 + Zimtsäure in CCl_4 [16]); 436 mμ	1,40
dasselbe [3]); 436 mμ	1,38
„ [3]); 405 mμ	1,29
„ [3]); 366 mμ	1,10
„ [9]); Hg-Licht	1,50
„ [20]) $CHCl_3$ in Gasph. 436 mμ	1,45
2 HJ + O [21]) ($40^0—20^0$)	1,40
2 HJ + O 681 mμ	1,40
2 HJ + O 588 mμ	1,45
2 HJ + O 579 mμ	2,00
2 HJ + O 546 mμ	1,61
2 HJ + O 579 + 546 mμ	1,78
2 HJ + O 535 mμ	1,38
2 HJ + O 436 mμ	1,63
2 HJ + O 421 mμ	1,76
2 HJ + O 405 mμ	1,33
2 HJ + O 421 + 405 mμ	1,42
2 HJ + O 366 mμ	1,95
Br_2 + α-Phenylzimtsäurenitril [8])	1,37
$J_2 + NaNO_2$ [2])	1,40
$J_2 + KNO_2$ [7])	1,30
$KJ + K_2S_2O_8$ [5]) (730 mμ)	1.62
„ (565 mμ)	1.57
„ (472 mμ)	1.48
„ Sonne	1.30
Cl_2 + Propionsäure [4]) (436 mμ)	1.41
Br_2 + Äthylalkohol [5]) (Sonne)	1.45
$Br_2 + H_2$ [11]) ($218^0—260^0$)	1.48
O_3-Zerfall [1]), Cl_2 als Katalys.	1.50
J_2 + Natriumzitrat [15])	1.46
Cl_2 + Zyklohexan [3]) (436 mμ)	1.50
„ (405 mμ)	1.29

Reaktion	T. K.
Cl_2 + Zyklohexan [3]) (366 mμ)	1.26
Br_2 + Naphthalin [14])	1.57
Br_2 + Milchsäure in $CHCl_3$ [22])	1.36
„ CCl_4 [22])	1.50
Allozimtamylidenessigsäure } Umwandlung in Gegenwart von J_2 als Katalysator	1.30 [19])
	1.75 [12])

Literatur zu der Tabelle 28.

1) Allmand u. Spinks, Jour. Chem. Soc. London, s. 599 (1932).
2) Banerji u. Dhar, Zeit. anorg. Chem. **134**, 171 (1924); **176**, 372 (1928).
3) Basu, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 341, 691 (1929).
4) Basu u. Ray, Indian Jour. Ch. Soc. **7**, 279 (1931).
5) Bhattacharya u. Dhar, Zeit. anorg. Ch. **176**, 372 (1928).
6) Benrath u. Tuchel, Zeit. wiss. Photogr. **13**, 383 (1913—14).
7) Berthoud u. Berger, Helvet. Chim. Acta **11**, 360 (1928).
8) „ Nicolet „ **10**, 917, 457 (1927).
9) „ Porret „ **17**, 237 (1934).
10) „ Urech „ **13**, 437 (1930).
11) Bodenstein u. Lütkemeyer, Zeit. phys. Ch. **121**, 127 (1926).
12) Ghosh u. Gupta, Indian Jour. Ch. Soc. **2**, 241 (1925).
13) Hertel, Zeit. phys. Ch. **15**, 325 (1932).
14) Kozak u. Pazdor, Bull. int. Ak. Pol. s. 477 (1933).
15) Mukerji u. Dhar, Jour. phys. Chem. **33**, 850 (1929).
16) Nasaroff, Zeit. wiss. Photogr. **18**, 231 (1919).
17) Padoa u. Butironi, Att. Linc. **25**, 215 (1916); Gaz. chim. ital. **47**, 6 (1917).
18) J. Plotnikow, Zeit. phys. Ch. **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); **75**, 337 (1910); **78**, 579 (1912).
19) Slator, Zeit. phys. Chem. **45**, 513 (1913).
20) Schumacher u. Wolf, Zeit. phys. Chem. **25**, 161 (1934).
21) Vita, N. Gaz. chim. ital. **63**, 211 (1933).
22) Yajnik u. Uppal, Indian Jour. Soc. **6**, 729 (1929).

nur die Werte für Brom und Jod-Reaktionen bekannt). Die ersten Nachprüfungen von Nasaroff und Benrath-Tuchel haben das auch bestätigt. Dann aber ergaben sich Unstimmigkeiten, indem man meist viel größere Werte bekam (manchmal auch kleinere). Soll das heißen, daß die Anschauungen des Verfassers irrig waren, oder gibt es dafür andere Erklärungen? Erinnern wir uns an die Versuchsbedingungen, die bei Bestimmungen der Temperaturkoeffizienten eingehalten werden müssen. Zuerst muß man die Lage der Streifen der photochemischen Absorption festlegen. Falls sie sich teilweise übereinanderlagern und noch die thermische Absorption dazu kommt, so ist das eine keineswegs leichte Aufgabe. Dann müssen die Dunkelreaktionen und alle anderen Nebenerscheinungen, wie Nachwirkung, Induktion, positive und negative Autokatalyse, Verunreinigungen, Wirkung des Lösungsmittels usw. sorgfältig erforscht und eliminiert werden. Die

Messungen müssen bei möglichst niedriger Temperatur und starkem monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge längs des Streifens der photochemischen Absorption ausgeführt werden. Ebenso muß auf konstante und genügende Sättigung mit Sauerstoff, falls es sich um Oxydationen handelt, geachtet werden, wobei dafür gesorgt werden muß, daß keine Verluste an Halogenen beim Durchleiten des Gases entstehen (s. S. 532). Dann erst erhalten wir zuverlässige reelle Werte. Ebenso ist der desaktivierende Einfluß mancher Medien, der Zusätze und auch der eigenen Konzentration zu berücksichtigen.

Die bisherigen Bestimmungen des T.K. wurden meist ohne die eben angeführten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt; deshalb ist es auch nicht zu verwundern, daß sich keine klaren Resultate ergeben haben. Nur bei einer Untersuchung, nämlich bei der $H_2 + Cl_2$-Reaktion, die von Hertel geprüft wurde, wurde mit der notwendigen Sorgfalt vorgegangen, und die Resultate sind dementsprechend auch höchst interessant. Es hat sich nämlich ergeben, daß in dem Teil des Spektrums, wo noch Bandenabsorption statt hat, der T.K. gleich 1,48 ist, während er im Gebiete des Kontinuums den Wert 1,37 hat, d. h. daß zwei Streifen der photochemischen Absorption verschiedene, wenn auch sehr naheliegende Werte besitzen. Eigentlich ist dieser Befund als eine glänzende Bestätigung der Anschauungen von Plotnikow anzusehen. Die Reaktion ist bekanntlich gegen O_2-Verunreinigungen sehr empfindlich. Es wurde mit ganz sauerstoffreien Gemischen gearbeitet. Fügt man aber Spuren von O_2 hinzu, so wird der T.K. sofort kleiner, er kann je nach der Konzentration von O_2 und Temperatur bis 1,12 fallen. So sind auch die verschiedenen Unstimmigkeiten bei den Messungen verschiedener Forscher erklärlich, weil auf die Reinheit in bezug auf O_2 und auf die Absorptionsgebiete, in denen gemessen wurde, wenig geachtet wurde. Meist hat man einfach im »weißen« Licht gearbeitet, deshalb kann diese Arbeit von Hertel als ein Musterbeispiel dienen. Ähnliche Resultate haben Basu an Cl_2 + Zimtsäure und N. Vita an der HJ-Oxydation erhalten. Wenn der T.K. sich mit der Lichtintensität ändert, so ist das ein Zeichen, daß die Dunkelprozesse sehr stark in den Vordergrund treten, und daß auf ihre Eliminierung besondere Sorgfalt gelegt werden muß. Als Beispiel können die Untersuchungen der indischen Forscher Bhattacharya, Banerji, Mukerji, Dhar, Ghosh, Purkayastha, Verma, Malavija, Yajnik, Uppal, Basu, Kappana, Gupta über zahlreiche Reaktionen, bei denen die Halogenatome als photoaktive Komponente auftreten, dienen.

Bei schwachem Licht nähert sich der T.K. dem Wert der Dunkelreaktion, im starken tropischen Sonnenlichte dem Werte 1,5—1,6.

Da die Anschauungen des Verfassers wenig beachtet, von vielen Forschern sogar als irrig bezeichnet wurden, da man ferner alle zufällig gemessenen Werte als reell annahm und für ihre Veränderungen irgendeine Erklärung finden wollte, so hat es auch nicht an Theorien gefehlt, die den T.K. als eine Funktion der Wellenlänge darstellen sollten.

Nach allem, was in den Kapiteln dieses Teiles gesagt wurde, muß es jedem einleuchten, daß nur diejenigen Theorien einen reellen photochemischen Sinn haben können, die auf der Grundlage der »Selektivität« im Zusammenhang mit der Molekularstruktur dieser Erscheinung aufgebaut sind. Den bisher entwickelten Theorien fehlt eben diese Grundbedingung. Auf den Einfluß der Sekundärreaktionen muß man ebenfalls achtgeben. Unter Umständen kann man auch einen Koeffizienten unter Eins bekommen, falls z. B. ein labiler positiver Katalysator vernichtet, oder ein Stoff, der die aktiven Strahlen absorbiert, gebildet wird.

Es ist von Interesse, weiter nachzuprüfen, ob andere Elemente irgendeiner Gruppe auch einen größeren T.K. als Eins ergeben werden. Man konnte das z. B. bei S, Se, Te erwarten. Weiter muß geprüft werden, ob der lichtelektrische Effekt bei festem und flüssigem Cl_2, Br_2 und J_2 auch denselben T.K. = 1,45 ergibt. Die definitive Entscheidung dieser Frage könnte mehr Licht auf die Frage der Labilität der Valenz-Elektronen bei bestimmten Anordnungen im Atom werfen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß unter bestimmten Bedingungen die Moleküle bei der Temperaturerhöhung stärker aktiviert werden, als es eigentlich nur durch das Licht sein sollte, und daß der T.K. = 1,45 tatsächlich eine charakteristische Mittelwertkonstante im blau-violetten Gebiete für die Elemente der Gruppe 7 ist, wie der Verfasser vermutete, wobei dann die naheliegenden verschiedenen Streifen der photochemischen Absorption kleine Differenzen ergeben werden.

b) Allgemeine Betrachtungen.

Wie wir gesehen haben, besteht das Primärstadium eines photochemischen Prozesses in der Absorption des Lichtes und darauffolgender Aktivierung der Molekel. Da diese Vorgänge von der Temperatur wenig beeinflußt werden, so mußte der T.K. auch bei Lichtreaktionen nahe bei Eins liegen. Die Strahlung überträgt, je nach der Frequenz, während des Absorptionsaktes der Molekel eine verschieden große Energie. Vergleicht man die Wirkung der kurzen Lichtwellen (mit großer Schwingungszahl) auf eine Molekel mit der reinen Temperatureinwirkung, so kommt man zu dem Schluß, daß nur enorm hohe Temperaturen von vielen Zehntausenden Graden dieselbe Energie zur Lostrennung eines Elektrons mit der entsprechenden Geschwindigkeit, wie es die Lichtstrahlen von großer Schwingungszahl tun, liefern können.

Danach können wir erwarten, daß der Temperatureinfluß auf die Lichtreaktionen demjenigen auf die gewöhnlichen Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen bis zu einem gewissen Grade ähneln wird. Wenden wir uns nun zu den Versuchen, um nachzuprüfen, ob unsere Schlußfolgerungen richtig sind. Der Temperaturkoeffizient der gewöhnlichen Dunkelreaktionen hat sich als eine Funktion der Temperatur erwiesen. Bei den tiefsten Temperaturen wurde bisher nur eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten (das Verhältnis zweier Reaktionsgeschwindigkeiten im Temperaturabstand von 10°), nämlich von J. Plotnikow (1905)[1], gemacht. Er fand ihn bei einem Temperaturintervall von — 100° bis — 120° für die Bromaddition des Äthylens gleich 6,2.

Im normalen Temperaturintervall von etwa 0—100°, in dem die meisten Reaktionen untersucht werden, hat sich der durchschnittliche Wert für den Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktionen gleich 2,5 ergeben. Bei hohen Temperaturen, etwa bei 1000° und höher, hat sich der Temperaturkoeffizient bei einer Reihe von Gasreaktionen gleich 1,6—1,3 durchschnittlich ergeben. Somit erhält man eine deutliche Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur, die durch das vorstehende Diagramm (Fig. 159) veranschaulicht wird. In der Richtung nach den höheren Temperaturen strebt die Kurve asymptotisch dem Werte Eins zu. Also muß tatsächlich bei sehr hohen Temperaturen auch die Dunkelreaktion von der Temperatur unabhängig und in dieser Beziehung der Lichtreaktion ähnlich sein. Wie wir gesehen haben, ist der Temperaturkoeffizient der bisher untersuchten Lichtreaktionen nahe 1, und somit stimmen unsere theoretischen Schlußfolgerungen mit den Tatsachen überein.

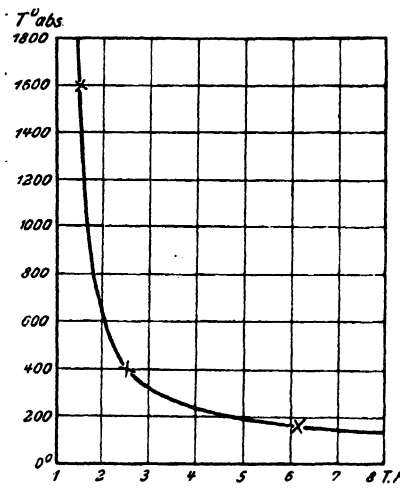


Fig. 159. Temperaturkurve des T.K.

Zum Abschluß dieses Kapitels ist es zweckdienlich, noch einige Betrachtungen über den Einfluß der Temperatur auf die chemischen Prozesse im allgemeinen anzustellen.

Fragen wir uns, was passiert bei sehr hohen Temperaturen? Allem Anscheine nach erreichen bei gewisser Temperatur die Reaktionen den Temperaturkoeffizienten 1, d. h. die Reaktionen sind von der

[1]) J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **53**, Heft 5 (1905).

Temperatur unabhängig, und da verliert der Begriff Temperatur seinen Sinn. Denn wir können die Veränderung der Temperatur durch Veränderung des Zustandes wahrnehmen. Erfolgt keine Veränderung des physikalischen oder chemischen Zustandes mit der Temperaturänderung, so haben wir eine obere Temperaturgrenze erreicht, ähnlich wie der absolute Nullpunkt die untere Temperaturgrenze darstellt.

Stellen wir weiter die Frage auf, wohin strebt der andere Zweig der Kurve Fig. 159? Strebt er einem bestimmten, wenn auch großen Wert, oder asymptotisch der Unendlichkeit zu? Das sind sehr wichtige Fragen, auf die wir zur Zeit infolge des Fehlens des entsprechenden Versuchsmaterials noch keine Antwort geben können. Es müssen noch Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen ausgeführt werden. Wir haben einen Körper, nämlich das Fluor, das mit einer ganzen Reihe anderer Substanzen sehr heftig reagiert; demzufolge könnten wir eine Reihe Reaktionen, die bei verschiedenen tiefen Temperaturen meßbar verlaufen, wählen. Z. B. reagiert das Fluor mit Wasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft (also bei —181°) unter Explosion. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes verläuft die Reaktion noch sehr lebhaft unter Luminesziеren. Das γ-Butylen reagiert mit HCl unter Bildung von tertiärem Butylchlorid bei —78° momentan (Coffin und Maaß)[1]. Es werden sich sicherlich auch manche anderen Reaktionen finden, die bei tiefer Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen. Nur die Kostspieligkeit der Versuche ist der Grund, daß auf diesem Gebiete nicht weiter gearbeitet wird. Die Technik der Herstellung tiefer Temperaturen ist schon so weit vorgeschritten, daß wir verschiedene flüssige Gase in großen Mengen herzustellen imstande sind. Wir können auch flüssiges Helium in genügenden Mengen herstellen und somit eine Temperatur von 2° abs., also ganz nahe am absoluten Nullpunkte, erreichen. Somit ist die prinzipielle Möglichkeit der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten bei sehr tiefen Temperaturen gegeben.

Die technischen Schwierigkeiten, die hier im Wege stehen, sind natürlich sehr groß, aber nicht unüberwindlich. Gelänge es uns, den Temperaturkoeffizienten bei der Temperatur des flüssigen Heliums zu bestimmen, so könnten wir die Kurve mit einer bestimmten Sicherheit bis zum absoluten Nullpunkte extrapolieren und somit die eben aufgestellte Frage beantworten. Ergibt sich ein endlicher Wert, so bedeutet das, daß auch beim absoluten Nullpunkt chemische Prozesse, wenn auch ungewöhnlich langsam, stattfinden können, und es steht nichts im Wege, diese durch einen Katalysator zu beschleunigen. Strebt die Kurve asymptotisch der Unendlichkeit zu, so können keine chemi-

[1]) Coffin und Maaß, Canad. Journ. Res. **3**, 526 (1930).

schen Prozesse vor sich gehen, und es wird ein völliger Stillstand für die gewöhnlichen Dunkelreaktionen beim absoluten Nullpunkt eintreten. Da die Lichtreaktionen einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen und dabei stationäre Vorgänge sind, hindert uns nichts anzunehmen, daß sie auch bei Abwesenheit der Wärmeenergie, d. h. beim absoluten Nullpunkte, vor sich gehen können. Ebenso müssen auch dabei die photoelektrischen, Fluoreszenz- und radioaktiven Erscheinungen stattfinden können. Aus dem eben Gesagten können wir den Schluß ziehen, daß der absolute Nullpunkt, bei dem keine Wärmeenergie (kinetische Molekularenergie) vorhanden ist, noch keine absolute Ruhe im allgemeinen bedeutet, sondern es kann dabei eine Reihe von Prozessen (Gravitation, elektrische, magnetische, photochemische, lichtelektrische und radioaktive Prozesse) vor sich gehen. In der Natur existiert kein absoluter Nullpunkt. Die Temperatur des interstellaren Raumes ist stark variabel, und man schätzt sie durchschnittlich auf 3° bis 30° abs. In der Nähe von hochtemperierten Gestirnen bei relativ dichten Staubmassen kann sie auch viel höher sein. Im Laboratorium kann man heutzutage unter Aufwand großer Energie dem absoluten Nullpunkt sehr nahe kommen. Auch für die gewöhnlichen Dunkelreaktionen bleibt es, wie schon gesagt, noch unentschieden, ob sie zum Stillstand kommen, und nur die weiteren Versuche können uns darüber Aufschluß geben. Ebenso wie für die anorganische Welt nahe dem absoluten Nullpunkt allem Anscheine nach kein vollständiger Stillstand, d. h. Tod, eintritt, so scheint es auch bei der organischen Welt der Fall zu sein. Es waren schon längst Versuche bekannt, nach denen Frösche, Fische und viele andere lebende Organismen im Eise einfrieren können, um beim Erwärmen wieder aufzuleben. Hierbei wird durch die Erniedrigung der Temperatur die Funktion des Organismus nicht zerstört, sondern sozusagen »arretiert«. Gibt man ihm durch Erwärmen einen Stoß, so funktioniert er wieder. Die Abkühlung darf nicht plötzlich geschehen, sondern muß langsam vor sich gehen. Bei den niederen Organismen ist es besser, sie vorher austrocknen zu lassen oder, wie man zu sagen pflegt, in »Trockenstarre« zu bringen. Auch höhere Organismen (Warmblütler) können in einen solchen Zustand des Scheintodes (Anabiose) versetzt werden. Nach den letzten Versuchen von R a h m ist der Widerstand gegen Temperatureinfluß desto größer, je einfacher der Organismus ist (was schon seinerzeit von P i c t e t vermutet wurde). Die Frösche halten eine Temperatur von —28°, die Infusorien — 90°, Schnecken —120°, die Eier der Insekten — 180°, Bakterien und Kieselalgen — 200°, Bärtierchen, Fadenwürmer und Rädertierchen halten sogar die Temperatur des flüssigen Heliums — 268°, ohne abgetötet zu werden, aus. Somit haben wir keine untere Temperaturgrenze für Lebewesen, und für sie existiert

scheinbar kein Kältetod. Wir können daraus den Schluß ziehen, daß auf jedem Gestirn, das genügend erkaltet ist und die normale Temperatur 20—40° auf seiner Oberfläche besitzt, ein Leben sich entwickeln kann. Denn die kleinen Lebewesen können nach Arrhenius durch Lichtdruck im Weltenraume (wie S. 60 ausführlich erörtert wurde) überall herumgetragen werden. Auch gegen starken Druck sind diese niederen Organismen sehr widerstandsfähig. J. Basset hat beobachtet, daß manche Sporen und Bazillen ihre Lebensfähigkeit noch bei 20000 Atmosphären nicht einbüßen. Nach Bridgman kann man heute Drucke auch bis 40000 At. herstellen.

VII.
Lumineszenzerscheinungen.

1. Allgemeines.

Zu dieser Klasse von Erscheinungen gehören Leuchtreaktionen oder Chemilumineszenz samt Biolumineszenz (Bakterienleuchten, Glühwürmer, Leuchtkäfer usw.), Phosphoreszenz, Thermolumineszenz, Tribo- und Kristallolumineszenz. Bei allen diesen Erscheinungen offenbart sich die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung darin, daß bei Auslösung irgendeines Spannungszustands oder während des Verlaufs irgendeines Prozesses ein Teil der dabei freiwerdenden Energie in Strahlung umgewandelt wird. So wird z. B. bei den gewöhnlichen Dunkelreaktionen die chemische Energie in Wärme, d. h. in kinetische Energie der Moleküle umgewandelt, ein Teil davon dient aber auch zur Vergrößerung der Oszillationsenergien verschiedener Art, die sich in der Aussendung von Wärmestrahlung kundgibt. In manchen Fällen ist die Aktivierung der Moleküle sehr stark und greift die spektrale Strahlungszone auch in den sichtbaren Teil des Spektrums ein; diese Erscheinung wird dann als Chemilumineszenz bezeichnet; sie ist relativ zu dem normalen Reaktionstypus, wo nur Wärmestrahlung ausgesandt wird, sehr selten. Noch seltener tritt die ultraviolette Reaktionsstrahlung auf. Daß die Moleküle auf Kosten der bei der Reaktion freiwerdenden Energie aktiviert werden können, ist schon experimentell festgestellt worden (s. S. 216). Da die Temperatur bei diesen Reaktionen selten über 100° steigt, so bezeichnet man das als »kaltes Leuchten« gegenüber der Temperaturstrahlung, die bei den Reaktionen auftritt, wo die Reaktionswärme sehr groß ist und die Reaktionsprodukte fest und sehr temperaturbeständig sind, z. B. bei Verbrennung von Magnesium, wo das sich bildende Magnesiumoxyd eine starke Temperaturstrahlung aussendet, die sich bis in das äußerste Ultraviolett erstreckt. Zwischen diesen zwei extremen Typen lassen sich alle anderen Fälle einreihen. Am interessantesten sind die Reak-

tionen, die ein Leuchten im sichtbaren Gebiete bei Zimmertemperatur ergeben, wie z. B. die leuchtenden Bakterien, Käfer, Würmer, Blätter, Holz usw. In diesen Fällen ist der Transformationskoeffizient der Umwandlung der chemischen Energie in die sichtbare Strahlung am größten, und mit Recht bezeichnet man das als »kaltes Licht«. Die Phosphoreszenz gehört auch zu dieser Klasse, da bei ihr durch das Licht eine Lichtreaktion hervorgerufen wird, deren Reaktionsprodukte dann eine Leuchtreaktion ergeben.

Die Tribo- und Kristallolumineszenz entsteht bei dem mechanischen Zerreißen der Molekelbindungen oder bei Schwächung der Spannungszustände durch Reibung der Kristalle aneinander, beim Springen der festen Massen beim Zerreiben, beim starken und schnellen Abkühlen oder Erhitzen, beim plötzlichen Auftreten neuer Phasen. Diese Erscheinung ist allem Anscheine nach elektrostatischen Charakters und einerseits mit der Kristallstruktur, andererseits mit dem Chemismus und der Art der Verunreinigungen verbunden. Bei der Thermo- und Frigolumineszenz können mehrere von den eben beschriebenen Erscheinungen gleichzeitig auftreten. Alle die eben beschriebenen Erscheinungen der Lumineszenz unterscheiden sich von den Lichtreaktionen, Fluoreszenz, lichtelektrischen Vorgängen darin, daß sie auf Kosten ihrer eigenen, in ihnen aufgespeicherten Energie, die zur Auslösung gebracht wird, vor sich gehen und demzufolge auch anderen Gesetzen folgen müssen als die photochemischen Vorgänge. Es ist klar, daß alle diese Lumineszenzerscheinungen auch wesensverwandt sind. Man kann eine Molekel, die fähig ist Licht auszusenden, auf verschiedene Weise derart erschüttern, daß sie leuchtet. Erschütterungen können bewirkt werden durch Zerreiben, plötzliche Bildung neuer Phasen, heftige Stöße der Moleküle aneinander nach einer erfolgten Reaktion, die mit großer Reaktionswärme verbunden ist usw. Dieselben Moleküle können auch von außen her erschüttert werden, z. B. durch Elektronenbombardement oder Lichteinwirkung. Obgleich in allen Fällen dieselbe Molekel den verschiedenen Angriffen ausgesetzt ist, so kann das emittierte Licht geringe Verschiedenheiten betreffs der spektralen Lichtintensitätsverteilung (d. h. Farbe), der Ausbreitung der Lichtzone und ihrer Intensität aufweisen, weil die Molekel verschiedene Oszillationszentren besitzen kann, die verschieden stark zur Oszillation gebracht werden. Man könnte das eben Gesagte an folgendem groben Beispiel erläutern. Stellen wir uns viele dicht nebeneinander hängende, verschieden große Glocken vor. Wir können sie zur Tonabgabe auf verschiedene Weise zwingen, indem wir sie aneinanderstoßen (das würde der Chemilumineszenz entsprechen), mit Steinen bewerfen (Elektronenbombardement), die Glockenklöppel in Bewegung setzen (das würde der Fluoreszenz entsprechen); wir

können endlich die Glocken auf harten Boden fallen lassen, was eine von einem kurzen Ton begleitete Zertrümmerung zur Folge hätte und was der Triboluminescenz entspräche.

Auch das Entstehen von Rissen oder das Abspringen von Stücken würde Töne verursachen, der Frigolumineszenz entsprechend, und das leise Tönen, das ein ruhiger Wind hervorbringt, würde uns an die Kristallolumineszenz erinnern. Die Stärke der Töne, ihre Zusammensetzung aus verschiedenen Wellenlängen würde zwar in allen Fällen verschieden sein, aber sie alle würden nur den Glocken entsprechen, die in diesem großen Oszillatorenkomplex vorhanden sind, und deshalb müssen alle diese akustischen Effekte als miteinander wesensverwandt angesehen werden.

Wenn diese Erscheinungen auch nicht im mindesten dieselbe Bedeutung haben wie die photochemischen Prozesse, so beanspruchen sie immerhin ein gewisses praktisches und theoretisches Interesse und gehören auch in das Gebiet der Photochemie. Deshalb lassen wir jetzt eine kurze Beschreibung der charakteristischen Eigenschaften aller dieser Lumineszenzerscheinungen folgen, die bisher meist nur rein qualitativ untersucht worden sind.

2. Leuchtreaktionen.
(Chemilumineszenz.)

Das Wesen dieser Erscheinung besteht darin, daß bestimmte Reaktionen nicht nur von frei werdender Wärme, sondern auch von sichtbarem Leuchten begleitet werden. Somit ist der Leuchteffekt ursächlich mit der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden und aus diesem Grunde von allen Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, wie Lösungsmittel, positive oder negative Katalyse, Konzentration und Temperatur abhängig. Am stärksten wirkt hier die Temperatur. Da die während der Reaktion frei werdende Gesamtmenge der Energie von der Geschwindigkeit unabhängig ist und nur von der Quantität der umgesetzten Komponenten abhängt, so muß auch die während des ganzen Reaktionsverlaufs ausgesandte Gesamt-Lichtmenge nur dieser umgesetzten Menge proportional sein, weil sie nur einen Teil der frei gewordenen Reaktionsenergie darstellt. Die Geschwindigkeit des Prozesses bedingt nur die Intensität des Leucht-Effektes. Wird dieselbe Lichtmenge einmal auf ein größeres Zeitintervall ausgedehnt, so erscheint die Intensität des länger dauernden Leuchtens schwächer als in dem Falle, wo sie in sehr kurzer Zeit ausgesandt wird und wo sie sogar mitunter den Charakter eines hellen Aufflammens erhalten kann. Die ausgestrahlte Lichtmenge wird aber in beiden Fällen dieselbe bleiben. Diese Anschauungen wurden vom Verfasser schon im Jahre

1913 geäußert und darauf basiert, daß diese Prozesse keine »stationären« wie die photochemischen sind, sondern gewöhnliche chemische, die, dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage folgend, auf Kosten ihres eigenen Energievorrats vor sich gehen. Die weitere Entwicklung dieses Gebietes hat die Richtigkeit dieser Anschauungen vollauf bestätigt. Da bekanntlich die Temperatur am stärksten die Geschwindigkeit der gewöhnlichen chemischen Prozesse ändert, so kann man durch die Temperaturänderung das Leuchten entweder ganz zum Verschwinden oder zum kurzen Aufflammen bringen. Jetzt fragt es sich weiter: welche Reaktionskomponenten senden eigentlich das Licht aus? Darauf kann man so antworten: alle, ebenso auch die Reaktionsprodukte und sogar auch ganz fremde, der Reaktion zugesetzte indifferente Körper, die nur die Lumineszenzfähigkeit besitzen, falls die bei der Reaktion frei werdende Energie noch zur Anregung ausreicht. Man muß dabei noch berücksichtigen, daß nicht alle Moleküle gleichzeitig reagieren, sondern nur ein gewisser Teil von ihnen. Dieser Teil überträgt die dabei frei werdende Energie einerseits auf die noch nicht in Reaktion getretenen Moleküle, andererseits auch auf die bei der Reaktion gebildeten neuen Moleküle oder auf fremde zugesetzte Moleküle, die an der Reaktion nicht teilnehmen. Die zum Leuchten fähige Komponente wird dann lumineszieren. Um die hier herrschenden Verhältnisse besser erläutern zu können, wollen wir einige charakteristische Beispiele näher beschreiben. Die meisten Leuchtreaktionen sind von Ausscheidungen der Reaktionsprodukte, sei es in Form der Gasentwicklung, des festen oder flüssigen Niederschlages, begleitet.

a) Lophin, Amarin, Trautz-Schoriginsche und Wedekindsche Reaktionen.

1. Lophin (Oxydationsprodukt des Amarins), in alkalischer Alkohollösung bei 65° mit 33%igem H_2O_2 gemischt, ergibt grüne, Amarin (Triphenyldihydroglyoxalin) unter denselben Bedingungen bei 85° auch grüne, aber mit Bromwasser gelbliche, mit Chlorwasser bläulichgrüne und mit alkoholischer Jodlösung gelblichweiße Lumineszenz. Spektraluntersuchungen des Lumineszenzlichtes wurden von Bhatnagar und Mathur ausgeführt.

2. Das intensivste Leuchten, das bisher bekannt ist, kann an folgenden zwei Reaktionen demonstriert werden.

Die erste wurde von Wedekind gefunden und besteht in der Einwirkung von Chlorpikrin auf Phenyljodmagnesium

$$3\,C_6H_5MgJ + Cl_3CNO_2 = (C_6H_5)_3CNO_2 + 3\,MgJCl.$$

Es werden dazu 4,8 g Magnesiumspäne mit 40,8 g Jodbenzol in sehr stark abgekühltem und trockenem Äther (80 ccm) gelöst. Diese

Lösung muß vorsichtig zu der stark abgekühlten Ätherlösung von Chlorpikrin tropfenweise hinzugefügt werden.

Diese Reaktion ergibt eine prachtvolle gelblichgrüne Lumineszenz. Auch andere Reaktionen mit den Organomagnesiumverbindungen geben ein mehr oder weniger intensives Leuchten. Ein starkes Leuchten ergibt z. B. p-Chlor-Benzolmagnesiumbromid.

3. Die andere ist die von Trautz-Schorigin angegebene Reaktion der Oxydation von Aldehyden und Phenolen. Sie wird auf folgende Weise ausgeführt. Es werden ein Teil 10%iger Pyrogallollösung, zwei Teile 40%iger Pottasche und zwei Teile 35%iger Formaldehyd mit zwei bis drei Teilen 30%igem H_2O_2 zusammengemengt. Die Lösung leuchtet in einem wunderbaren Orangerot. Am zweckmäßigsten ist es, sie in dem in der Fig. 160 abgebildeten hohen Glaszylinder, der in einer großen Kristallisierschale aufgestellt ist, auszuführen.

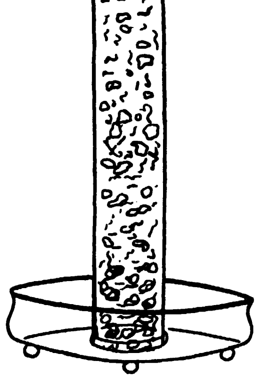


Fig. 160. Leuchtreaktion.

Unter noch nicht ganz aufgeklärten Versuchsbedingungen kann man weißliches oder weißlich-rosa Leuchten erhalten. Vielleicht könnte der rot-orange Leuchtton davon herrühren, daß die Lösung dunkelbraun gefärbt ist. Nimmt man schwächere H_2O_2-Konzentrationen, so dauert die Reaktion länger, und das Leuchten ist schwächer. Dasselbe beobachtet man bei tieferen Temperaturen. Die eigentliche Leuchtreaktion ist hier die Oxydation von Pyrogallol. Leitet man Sauerstoff durch eine alkalische Pyrogallollösung, so leuchtet sie weißlich. In Gegenwart von aufgeschlemmtem $Al(OH)_3$ ist das Leuchten intensiver. Den Versuch führt man folgendermaßen aus. Zu einer Lösung, die 1 g Pyrogallol, 7,5 g schwefligsaures Natron und 40 g Pottasche pro Liter Wasser enthält, fügt man ein gleiches Volumen einer gesättigten Alaunlösung. Es bildet sich dabei $Al(OH)_3$. Beim Schütteln leuchtet die Lösung in weißlichem Licht. Man kann auch O_2 durchleiten, dann ist das Leuchten dauernd. Beim Erwärmen ist das Leuchten intensiver, beim Abkühlen schwächer. Das aufgeschlemmte $Al(OH)_3$ ist gelb gefärbt, weil es das ganze Pyrogallol adsorbiert. Selbst 0,05 g Pyrogallol im Liter ergeben starkes Leuchten; dagegen hört es bei 3 g schon fast auf. Man erhält auch hier eine Art »Selbstauslöschen«.

Das schwefligsaure Natron spielt hier die Rolle eines Sauerstoffakzeptors, der das Tempo der Reaktion abschwächt; ohne ihn würde sie so schnell verlaufen, daß man kein Leuchten wahrnehmen könnte. Statt dieses Salzes kann man andere, wie $K_4Fe(CN)_6$, $KMnO_4$, MnO_2, $FeCl_3$, NaBrO, CaClO und viele andere Verbindungen verwenden. Am

geeignetsten hat sich zu diesem Zwecke Formaldehyd erwiesen. Statt des gasförmigen O_2 sind zur Verstärkung des Effekts andere starke Oxydatoren zu nehmen, und zwar am einfachsten das 30%ige H_2O_2. Auf diese Weise ist die kombinierte Pyrogallol-Formaldehyd-Trautz-Schoriginsche Reaktion als ein schöner Demonstrationsversuch entstanden.

Von Bhatnagar und Mathur wurde das Amarinleuchten optisch näher untersucht. Zu der Amarinlösung wurden Br_2, Cl_2, 30% H_2O_2 zugesetzt und das Spektrum der Chemilumineszenz untersucht. Die Resultate sind in Form der Tabelle 29 wiedergegeben.

Tabelle 29.

Mischung	Dauer des Leuchtens	Leuchtspektrum (kontinuierlich)
Amarin 4% + 0,5% KOH + Br_2	3 Sek. (stark)	675—600 (max.) -451 mμ
,, ,, Cl_2	5 ,, (schwächer)	610——————— 455 ,,
,, ,, 30% H_2O_2	noch schwächer	615—545 (max.)—445 ,,

Man erkennt, daß das kurzwellige Ende des Leuchtspektrums bei allen Reaktionen fast gleich ist, nämlich 450 mμ. Das langwellige Ende zeigt Unterschiede, die vielleicht in verschiedenen Intensitäten des Leuchtens ihre Ursache haben. Die Oxydationswärme dieser Reaktion ist gleich 63 kcal.

b) Oxydation der Siliziumverbindungen.

Von Kautsky und seinen Mitarbeitern wurde eine interessante Gruppe der leuchtenden Reaktionen näher erforscht, nämlich die Oxydation der ungesättigten Siliziumverbindungen. Silizium besitzt eine Reihe niederer Oxydationsstufen, z. B. das farblose Oxydisilin (niedere Stufe), das dunkelrote Silikalhydroxyd von der Formel $Si_2O_2H_2$ und das farblose Leukon (obere Stufe), das zu Kieselsäure oxydiert wird. Der eigentliche Träger der Leuchterscheinungen ist die mittlere Stufe, das Silikalhydroxyd. Man nimmt eine Mischung dieser Substanz mit Oxydisilin, das als Silikon bezeichnet wird, und gibt Salzsäure hinzu. Gibt man zu diesem Brei, der infolge teilweiser Zersetzung gelblich aussieht, feine Kristalle von Permanganat und schüttelt tüchtig, so bekommt man ein helles gelbes Leuchten. Hat das Silikon infolge der noch weiter erfolgten Zersetzung eine dunklere Farbe, so sieht das Leuchten grünlich aus. Diese Farbtöne erhält man auch beim Belichten des etwas zersetzten Silikons mit ultraviolettem Lichte als Fluoreszenzlicht. Nimmt man als Primärsubstanz Silikooxalsäure, so leuchtet sie bei der Oxydation sehr schwach. Gibt man aber Rhodamin oder einen anderen fluoreszierenden Körper hinzu, so erhält man ein helles

Leuchten dieser Körper in der Farbe ihres Fluoreszenzlichtes. Hiermit ist ein Beispiel gegeben, wie die Reaktionsenergie auf einen fremden, indifferenten, an der Reaktion nicht teilnehmenden, aber lumineszenzfähigen Körper übertragen und zur Leuchtanregung verwendet werden kann.

Es ist klar, daß die Stärke dieser »sensibilisierten Chemilumineszenz« von denselben Faktoren abhängt, die die Fluoreszenz beeinflussen und die in Teil II Kap. 4 S. 193 beschrieben worden sind. Dhar bezweifelt, daß die Spektren der Fluoreszenz und der Chemilumineszenz in diesem Falle identisch sind.

Weiter hat Kautsky mit seinen Mitarbeitern den Fall der »photosensibilisierten Oxydation« näher untersucht. Diese Erscheinung beruht darauf, daß ein fluoreszierender Körper seine Aktivierungsenergie dem Sauerstoff überträgt. Der letztere geht auf eine kurze Zeit in einen aktiven, reaktionsfähigeren Zustand über, und die Fluoreszenz wird ausgelöscht. Kommt ein solcher aktivierter Sauerstoff in Berührung mit leicht oxydablen Substanzen, so erfolgt eine Oxydation. Zur Demonstration dieser Übertragung der Aktivität wurde folgender Versuch gemacht. An einem Silikatgel wurde der gelbe Farbstoff Trypaflavin, der stark gelb-grün fluoresziert, adsorbiert, damit er mit dem über ihn weggeleiteten Sauerstoff eine größere Berührungsoberfläche hat. Passiert der Sauerstoff sofort nach dem Farbstoff eine Leukoverbindung der Triphenylmethanreihe, so erfolgt zunächst, falls der Farbstoff nicht belichtet wurde, nichts. Wird aber Trypaflavin belichtet, so übergibt es seine Aktivierungsenergie dem Sauerstoff, und die Leukoverbindung färbt sich sofort. (Vergl. die Aktivierung der Oxalsäure durch thermische Energie, s. S. 216.)

c) Dimethyldiakridyliumsalze.

Nach K. Gleu und Petsch leuchtet die alkalische (ammoniakalische) Lösung von N.N[1]-Dimethyldiakridyliumnitrat bei Zusatz von H_2O_2 sehr intensiv grün bis weißblau. Diese Reaktion ist ein sehr empfindliches Reagenz auf den atomaren Sauerstoff. Durch andere Oxydationsmittel wird kein Leuchten hervorgebracht. Daraus folgt, daß H_2O_2 vor der Reaktion, wahrscheinlich katalytisch, in H_2O und O zersetzt wird.

d) Das Jodid der Millonschen Base.

Bei Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung von Quecksilberjodid in KJ entsteht ein brauner Körper von der Zusammensetzung Hg: $N(H_2)O \cdot Hg J$, der beim Erhitzen auf 350° in Hg, HgJ, N_2, H_2O unter starkem blauem Leuchten zerfällt. Die erste Untersuchung darüber

rührt von Weiser her. Petrikaln hat die Lumineszenz näher untersucht und gefunden, daß sie aus einer starken blauen Linie bei 436 mμ, einer schwachen grünen bei 546 mμ und einer violetten bei 405 mμ besteht, also aus den Linien des Hg, die durch Anregung der bei der Reaktion frei werdenden Hg-Moleküle entstehen. Außerdem wurden noch zwei starke Banden bei 450 mμ und 344 mμ gefunden, die, wie durch Versuche festgestellt wurde, von HgJ herrühren. Diese Substanz wurde schon von Nessler 1856 hergestellt.

e) Chininsulfat-Hydratation und -Dehydratation.

Wird Chininsulfat schnell bis 180° erhitzt, so leuchtet es blau; kühlt man es wieder schnell ab, indem man es in kaltes Wasser bringt, so tritt das Leuchten wieder auf. Im ersten Fall wird Wasser abgegeben; im anderen vereinigt es sich wieder mit Chinin. Diese Abgabe und Aufnahme von Wasser ist vom Leuchten begleitet. Diese Strahlung von Chininsulfat hat zuerst Le Bon beobachtet (1900). Er hat noch mehr gefunden, nämlich, daß dabei die Luft ionisiert und leitend gemacht wird, so daß ein in der Nähe befindliches, geladenes Elektroskop seine Ladung verliert.

Miss Gates und Kalähne mit seinen Mitarbeitern haben diese Erscheinung näher untersucht und die Befunde Le Bons bestätigt. Sie haben gezeigt, daß es sich hier um eine normale Leuchtreaktion handelt, und daß der Hauptfaktor, der die Intensität des Leuchtens und der elektrischen Ionisation reguliert, die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Prozesses ist. Die gesamte Entladungsmenge ist aber von der Geschwindigkeit unabhängig; sie hängt nur von der gesamten umgesetzten Menge ab. Sie ist pro 1 g der Substanz gleich $2{,}4 \cdot 10^{-10}$ Coul. Durch welchen Akt die elektrische Ladung hervorgerufen wird, ist noch nicht klar. Weiter haben Schmidt, Curie, Prost diese Reaktion untersucht (die beiden letzteren bei -15^0). Petrikaln hat das Lumineszenzspektrum analysiert und gefunden, daß es aus zwei Banden zwischen 450 und 350 mμ mit einem Minimum bei 413 mμ besteht. Die Intensität bei der Wasserabgabe ist schwächer. Die Hydratationswärme beträgt 9800 cal.

f) Selenoxydation.

Werden Dämpfe organischer Verbindungen, wie CS_2, NH_3, C_2H_4, Alkohole, Aldehyde, Azeton, Körper der aliphatischen Reihe, über bis 350° erhitztes SeO_2 geleitet, so nimmt man ein blaues Leuchten wahr. Das Selenoxyd reduziert sich zu schwarzem Selen. Man kann diese Reaktionen auch als Oxydationen der organischen Körper auffassen. Auch H_2 gibt ein Leuchten, aber ein viel schwächeres, was den Befunden

von Klages widerspricht. Es wurden auch die Reaktionsprodukte bestimmt und spektroskopisch das Lumineszenzlicht untersucht. Das Spektrum besteht aus Banden und einem Kontinuum, das über das ganze sichtbare Spektrum sich ausbreitet mit einem Maximum zwischen 440—460 mμ. Zwischen 562 und 460 mμ findet man 12 charakteristische Banden. Je nach der Reaktion treten die einen oder die andern Teile des Spektrums stärker hervor. Diese Leuchtreaktionen wurden von Emeléus und Riley eingehend untersucht.

g) Phosphoroxydation.

Daß der gelbe Phosphor in Berührung mit Luft zu leuchten beginnt, haben schon seine Entdecker Kunckel und Brand im Jahre 1674 beobachtet. Man kann wohl dieses Datum auch als das der Entdeckung der Chemilumineszenz überhaupt annehmen. Kocht man Phosphor in Eisessig, so entstehen dichte schwere Wolken, die sich im Auditorium ausbreiten und dabei grünlich leuchten. Gibt man zu der Lösung 30% H_2O_2 hinzu, so leuchtet die ganze Flüssigkeit hell grün auf; das Leuchten ist aber von kurzer Dauer. Die Lösungen des Phosphors in CS_2 oder $CHCl_3$ leuchten an der Oberfläche, wo sie in Berührung mit Sauerstoff kommen. Ein Stück Phosphor leuchtet an der Luft; senkt man ihn in ein Gefäß, an dessen Boden sich ein paar Tropfen Terpentin oder Äthylenbromid, Methyl-, Äthyl-, Allyljodid befinden, so hört das Leuchten sofort auf, sobald nur die Oberfläche des Phosphors mit geringen Mengen der Dämpfe von einem dieser Stoffe in Berührung kommt. Dies rührt von der negativen katalytischen Wirkung dieser Dämpfe auf die Oxydation her. Unter der Glocke einer Vakuumpumpe nimmt das Leuchten bei allmählicher Druckabnahme, d. h. Verringerung der Sauerstoffkonzentration, ziemlich rasch ab. Man kann das auch mit einer guten Wasserstrahlpumpe erreichen. Läßt man umgekehrt einen Sauerstoffstrahl aus einer Gasbombe auf ein Phosphorstück wirken, so leuchtet es einen Moment stark auf, um dann ins Brennen zu geraten. In reinem Sauerstoff, falls er ganz trocken is⁺, leuchtet Phosphor überhaupt nicht. Spuren von Feuchtigkeit fördern die Oxydation und das Leuchten. Verdünnt man langsam die Konzentration des Sauerstoffs, so erhält man ein Optimum des Effektes und auch eine Grenze, wo das Leuchten sichtbar wird. Bei 15^0 beginnt das sichtbare Leuchten erst bei 666 mm Druck; bei 19^0 beginnt es schon bei 760 mm. Bei —7^0 sind 150 mm nötig.

Man nimmt an, daß das Leuchten von dem Phosphordampf, der in Berührung mit O_2 kommt, herrührt und dicht an der Oberfläche stattfindet. Die Oxydation verläuft in Stufen, und wahrscheinlich ist nur eine der Teilreaktionen mit dem Leuchten verbunden. Trotz zahlreicher Untersuchungen, die in dieser Richtung gemacht worden sind,

ist der Mechanismus dieser Reaktion immer noch nicht ganz geklärt. Während der Oxydation und des Leuchtens wird die Luft auch elektrisch leitend gemacht, d. h. daß dabei freie Elektronen sich bilden.

Downes meint, daß bei dieser Reaktion auch viel ultraviolettes Licht entsteht. Es bildet sich auch Ozon. Tausz und Görlacher meinen, daß die primäre Reaktion der Oxydation zu P_2O_3, die durch den atomaren Sauerstoff hervorgerufen wird, lichtlos, dagegen die zweite (Oxydation von P_2O_3 zu P_2O_5) mit Leuchten verbunden ist. Alles, was die Konzentration der O-Atome abschwächt, wie Feuchtigkeit in großer Konzentration, Benzol, Aethylen, Eisenpentacarbonyl usw. schwächt auch das Leuchten ab. Nach Petrikaln ist das Lumineszenzspektrum mit dem von angeregtem P_2O_3 identisch.

h) Leuchtreaktionen in Gasen.

Wird aktiver Stickstoff mit anderen Gasen oder Dämpfen in Berührung gebracht, so entsteht ein mehr oder weniger starkes Leuchten. So gibt z. B. Jod starkes blaues Leuchten, Schwefel ein wenig schwächer, Phosphor schon viel schwächer. Natriumdämpfe nahe am Schmelzpunkt geben gelbes Natriumleuchten, Thallium ein hellgrünes Leuchten usw. Ähnlich verhalten sich auch die Dämpfe der Verbindungen, wie $SnCl_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, und feste Körper wie Uransalze, BNC, viele Phosphore usw. Da die Natur des aktiven Stickstoffs noch nicht aufgeklärt ist, so ist auch der Mechanismus des Leuchtens noch schwer zu deuten. Merkwürdig ist jedenfalls der Umstand, daß der ganz reine Stickstoff diese Erscheinungen nicht hervorruft; es müssen immer Spuren von Sauerstoff zugegen sein. Ganz ähnlich verhält sich auch aktiver Wasserstoff und Ozon, das zwischen 200^0 bis 500^0 unter Leuchten zerfällt. Ganz reines Ozon ergibt die Erscheinung nicht. Schönes blaugrünes Leuchten gibt die Mischung von $O_3 + CO$; $N + O_3$ leuchtet gelblichgrün.

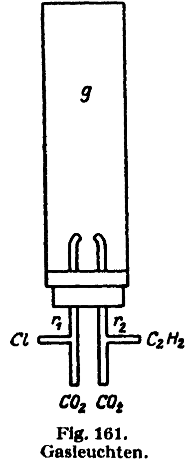


Fig. 161. Gasleuchten.

Chlorazid N_3Cl, vorsichtig erwärmt, zersetzt sich unter rotem Leuchten. Das Chlordioxyd leuchtet ebenfalls. Ätherdampf bei 260^0 gibt eine kalte bläuliche Flamme. Die vorsichtige Vermischung von Azetylen mit Chlor oder Bromdämpfen in dem Apparat Fig. 161 gibt eine leuchtende kühle Flamme. Vermischt man auf ähnliche Weise die Dämpfe von Na, K, Hg mit Cl, Br, so erhält man ebenfalls leuchtende Flammenkegel. Man kann statt der Halogene auch Dämpfe von $HgCl_2$ nehmen. Diese Reaktionen sind in spektraler Hinsicht von Haber und seinen Mitarbeitern Berger und Schou und auch von Bovie, der andere Resultate als Haber erhalten hat, unter-

sucht worden. Bogdanyi und Polanyi haben gefunden, daß bei der Reaktion $Cl_2 + Na$ auf 100 Cl_2-Molekel 30 Lichtquanten ausgesandt werden. Der Bunsenbrenner gibt auch eine Reaktionsstrahlung. Der innere, grünlich-blau leuchtende Kegel zeigt deutlich eine Chemilumineszenz. Der mittlere Teil ergibt eine ultrarote Strahlung, die Max. Plotnikow jr. auf photographischem Wege konstatiert hat (s. S. 116). $CO + O_2 + Hg$ bei Verbrennung emittiert die 254 mμ-Linie (Kondratjew).

i) Chlorazidzersetzung.

Von Gleu wurde die Chlorazidzersetzung mittels einer sehr sinnreichen Versuchsanordnung gründlich studiert; die Ergebnisse sind sehr interessant. Das Chlorazid N_3Cl wurde unter 2 mm Druck bei vorsichtigem Erwärmen einer Zersetzung unterworfen und das Lumineszenzlicht spektrographisch untersucht. Rein leuchtet es weißlich-rot, beim Zusatz von N_2O dunkelrot, von NO grünlich, von NO_2 gelb, von Br dunkelrot mit violettem Anflug, CO rötlich-violett, H_2 weiß, von Kohlenwasserstoffen violettweißlich. Weiter wurde die Reaktion

$$N_3Cl + HN_3 = HCl + 3N_2,$$

die beim Vorwärmen bis 400° hellweiß lumineszíert, näher studiert. Bei dieser Reaktion bilden sich auch Spuren von NH_4Cl. Man erhält charakteristische Bandenspektra im roten Teile, aber auch im äußersten Ultraviolett, das sogar eine violette Fluoreszenz des Quarzgefäßes hervorruft. Da diese Reaktion auch photochemisch aktiv ist, so wäre es von Interesse, die Lumineszenz auch durch Lichtwirkung hervorzurufen und ihre Abhängigkeit von verschiedenen wirkenden Wellenlängen zu studieren.

k) Oxydation der Grignard-Verbindungen.

Thomas und Dufford haben die Oxydation der Grignard-Verbindungen vom Typus R-Mg-HJ in ätherischen Lösungen untersucht und ihre Reaktionswärme und Leuchteffekte gemessen. Dabei hat sich ergeben, daß die Lichtausbeute etwa 10^{-7} bis 10^{-5}% betrug und in keinem Zusammenhange mit der Größe der Reaktionswärme stand.

l) Zusammenstellung verschiedener Leuchtreaktionen.

In der Tabelle 30 ist eine Reihe Leuchtreaktionen angeführt, die meist nicht näher untersucht worden sind.

Tabelle 30.

Azetylen (gasf.) mit Cl, Br (gasf.) ergibt ein fahles gelbgrünes Licht,
Schwefelkohlenstoff mit Luft ergibt beim Erwärmen ein fahles Leuchten,
Ammoniak (Gas) mit Br, Cl (gasf.) ergibt ein fahles gelbgrünes Leuchten,

NH_3 (konz. Lösung) mit Bromwasser ergibt ein helles Leuchten,
Chlormonoxyd in wäßriger Lösung mit verschiedenen Oxyden ergibt ein mittelhelles Leuchten,
Frische Flächen von K, Na, Li, Ca mit gasf. O_2, Cl_2, Br_2, J_2 ergeben schwaches Leuchten,
Oxydisilin ($Si_2H_2O_2$) und Silikalhydroxyd [(Si_2OH)OH] ergeben bei Oxydation mit CrO_3, $KMnO_4$, KNO_3 ein starkes Leuchten (Kautsky),
Isobutylalkohol ergibt bei Oxydation hellgrünes Leuchten,
Amylalkohol ergibt bei Oxydation hellgrünes Leuchten,
Formaldehyd in heißem, alkoholischem Kali ergibt helles Leuchten,
Benzaldehyd mit 30% H_2O_2 ergibt helles grünes Leuchten,

Azetaldehyd
Palmitinsäure
} mit 30prozentigem H_2O_2 ergeben hellgelbes Leuchten,

Stearinsäure
Zerotinsäure (Wachs)
Rizinusöl
Palmitinsäure
Chinesisches Wachs
} (mit festem KOH erhitzt) ergeben helles Leuchten,

β-Dinaphthylamin mit Bromwasser ergibt helles Leuchten,

Carbazol
Anthrazen
Azenaphthen
Anthrachinon
Phenanthren
} mit Bromwasser und heißem, alkoholischem Kali ergeben sehr helles Leuchten,

Diphenylamin mit Chlor ergibt helles Leuchten,
Kalziumkarbid mit heißer $HClO_4$ ergibt ein sehr hellgrünes Leuchten,
Paraffin (mit festem KOH erhitzt) ergibt hellweißes Leuchten,

Brenzkatechin
Eikonogen
Methol
Pyrogallol
Anthrazen
Chrysen
Gallussäure
Tannin
Resorzin
Hydrochinon
Amylalkohol
} mit KOH und 30prozentiger H_2O_2 ergeben helles orangefarbenes Leuchten,

Glyzerin
Azeton
Mannit
} ergeben beim Erwärmen mit Natriumperoxyd helles Leuchten,

CaO, BaO, $CaCl_2$ mit Wasser ergeben schwaches Leuchten,
$KMnO_4$ wird in Form feiner Kristalle in Alkohol geworfen, der sich über einer Schicht von konz. H_2SO_4 befindet. An der Trennungsschicht erhält man ein Funkensprühen,
Albuminlösung (10%) mit NaClO (10%) ergibt ein grünes Leuchten (Mallet),
Harnstoff (1%) + 12% H_2O_2 gibt rotes Leuchten (Mallet),
Na-perborat + Chlorkalk bei 50^0 leuchtet (Mallet),
Na-perborat bei 25^0 bei Zusatz von Äskulin, Fluoreszein leuchtet auch,
Hypochlorit mit Milchsäure, Stärke, NH_3 leuchtet,

Die Ester der Dithiokohlensäure und der Thiocarbaminsäure ergeben leuchtende Wolken (Delepine),
Borstickstoffkohlenstoff (BNC) leuchtet in der Bunsenflamme (Tiede u. and.),
Mercurijodonitrid HgNHgJ leuchtet beim Erhitzen oder Schlagen,
Hg-fulminate, Ca-, Ba-, Sr-, Zn-Azide leuchten beim Zerfall,
Äskulin, Azeton, Methyl-, Äthyl-; Propyl-Alk. + Ozon leuchten (Kearney),
Fluoreszierende Substanzen in alk. Lös. mit Ozon oder 3% H_2O_2 leuchten (Bivas-Dhar),
H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2TeO_4, HPO_3 getröpfelt auf ein kaltes Reagenzglas (mit kaltem Wasser), das teilweise in die Bunsenflamme gehalten wird, ergeben gelbe, gelblich-grüne bis blauviolette Lumineszenz (Balandin),
Äthylen ergibt beim Durchleiten durch Chlorwasser ein periodisches Aufleuchten unter Bildung von C-Suspensionen (Ram, Krishna, Sharma),
Nitride von Bor, Mg, Li, U leuchten beim Anwärmen (Remelé),
Kreide in der Wasserstofflamme leuchtet grünlich,
Na sendet bei Oxydation grünes Licht von 500—530 mμ von der Intensität $7 . 10^{-7}$ Lux pro Zoll^2 aus (Bowie),
3-Aminophthalhydrazid (Luminol) leuchtet hell bei Oxydation (Hundress, Stanley, Parker),
KJ gibt beim Übergießen mit konz. HCl Licht von 300 mμ (Winther).

Fast alle organischen Substanzen leuchten beim Schmelzen mit KOH, beim Erhitzen und Bearbeiten mit starken Oxydationsmitteln. Die meisten bisher bekannten Leuchtreaktionen repräsentieren uns die Klasse der Oxydationen, die von starker Erwärmung und Wärmestrahlung begleitet sind. Die ultraviolette Lumineszenz gehört zu den Seltenheiten. Sie erfordert eine ganz besonders starke Erschütterung der Moleküle.

m) Allgemeine Betrachtungen.

Das angeführte Versuchsmaterial zeigt uns zur Genüge, daß dieses Gebiet der Photochemie eines von den am meisten vernachlässigten und am wenigsten durchgearbeiteten ist. Es besteht fast ausschließlich aus einer Zusammenstellung der Demonstrationsversuche. Es fehlen energetische Messungen der während des Reaktionsverlaufs insgesamt ausgestrahlten Energie sowie auch des Teils, der zur sichtbaren Strahlung gehört. Auch der kinetische Reaktionsverlauf und die mit ihm eng verbundene zeitliche Intensitätsänderung der Ausstrahlung sind quantitativ noch nicht untersucht worden. Die Erforschung der Zusammensetzung des emittierten Lichtes ist ebenfalls sehr dürftig und beschränkt sich fast ausschließlich auf einige Gasleuchtreaktionen. Die Probleme der »Selbstauslöschung«, der »Desaktivierung« des Leuchtens durch Zusatz fremder Körper und umgekehrt, der »Anregung« der zugesetzten fremden, sonst indifferenten Körper zum Leuchten, der »Katalyse« überhaupt und der Temperatur sind meist noch gar nicht angegriffen worden; nur über die »sensibilisierte Chemilumineszenz« sind einige Versuche qualitativen Charakters gemacht worden.

Auch das Problem der Anregungsmoleküle und ihres Verhältnisses zu der spektralen Struktur des emittierten Lichtes ist noch nicht erforscht worden. Wie zu ersehen ist, befindet sich dieses Gebiet in seinem allerersten Entwicklungsstadium, obgleich seiner normalen Entwicklung nichts im Wege steht, denn die Erforschung der Kinetik der gewöhnlichen Reaktion hat eine hohe Stufe erreicht, ebenso auch die der Katalyse. Die Erscheinungen des Selbstauslöschens und der Sensibilisierung bei der Fluoreszenz befinden sich gerade im Stadium der quantitativen Erforschung. Die Absorptions- und die Emissionsspektroskopie haben schon eine große technische Vervollkommnung erreicht. Die Messung der Energie der Reaktionsstrahlung in absolutem Maße ließe sich mit der thermophotometrischen Methode verwirklichen (s. S. 115), die Intensität der ultravioletten Strahlung mit dem Fluorometer messen usw. Bei den meisten der bisher untersuchten Leuchtreaktionen ist der Reaktionsverlauf mit Bildung einer neuen Phase, einer Gasentwicklung, eines festen Niederschlags oder flüssiger Suspensionen verbunden. Ob das eine notwendige Vorbedingung für die Entstehung des Leuchtens ist, muß noch genauer geprüft werden. Als Leuchtzentren könnten die Reaktionskomponenten wie auch die Reaktionsprodukte auftreten, vielleicht gerade die, die sich ausscheiden. Weiter wäre zu prüfen, ob das Leuchten mit einer (wenn auch vorübergehenden) Bildung von freien Elektronen, wie das bei Chininsulfat und Phosphor konstatiert wurde, verbunden ist. Alle theoretischen und experimentellen Vorbedingungen zum erfolgreichen Vordringen in dieses neue Gebiet, das nicht nur ein rein theoretisches, sondern auch ein gewisses praktisches Interesse (s. nächstes Kap.) besitzt, sind ja vorhanden. Nur das Interesse der Forscher selbst muß darauf gelenkt werden.

Eine Zusammenstellung der Literatur findet man in dem Handb. d. Experimentalphysik, Bd. **23**, 907 (1928), Abhandlung von Lenard, Schmidt und Tomaschek, die Beschreibung der Demonstrationsversuche in »Photochemische Versuchstechnik« 2. Auflage (1928) von J. Plotnikow.

Literaturzusammenstellung zu Kapitel 2.

Balandin, Zeit. ang. Chem. **187**, 398 (1930); **189**, 258 (1930).
Bhatnagar u. Mathur, Zeit. phys. Chem. **159**, 454 (1932).
Beutler, Bogdanyi, Scheu u. Polanyi, Zeit. phys. Chem. **47**, 379 (1928); Zeit. Phys. **47**, 379 (1928); Zeit. phys. Chem. **1**, 21, 30, 62, 68 (1928); **6**, 371 (1930).
Bivas u. Dhar, Zeit. anorg. Chem. **173**, 125 (1928); **186**, 157 (1930).
Bovie, Jour. phys. Chem. **35**, 2914 (1931); Jour. Amer. opt. Soc. **21**, 507 (1931).
Curie u. Prost, C. R. **192**, 1729 (1931).
Dhar, Zeit. anorg. Chem. **155**, 304 (1926); **159**, 103 (1926); **141**, 1 (1924); **144**, 307 (1924).
Delepine, C. R. **150**, 876 (1910); **154**, 1171 (1912); **174**, 1291 (1922).

H. Emeléus u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. **146**, 378 (1933).
H. Emeléus, Jour. Chem. Soc. London **127**, 1362 (1925); **129**, 1336 (1926); 788 (1927).
K. Gley, Zeit. Phys. **38**, 176 (1926); Chem. Zeit. **58**, 439 (1934).
K. Gley u. Petsch, Zeit. angew. Chem. **48**, 57 (1935).
E. Hundress, Stanley u. Parker, Jour. Chem. Educat. **11**, 142 (1934).
Kalähne und Mitarb., Zeit. wiss. Photogr. **20**, 199 (1921); Phys. Zeit. **23**, 43 (1922).
Kautsky u. Mitarb., Zeit. anorg. Ch. **117**, 209 (1921); **139**, 134 (1924); **144**, 117 (1925); **147**, 81 (1925); Naturwiss. **19**, 1043 (1931); Zeit. Phys. **9**, 267, 303 (1922); **31**, 66 (1925); Ber. Ber. **64**, 2677 (1931); **65**, 401 (1932); **66**, 1538 (1933).
Kearney, Phil. Mag. **47**, 48 (1924).
Klages, Chem. Ztg. **45**, 450 (1923).
Kondratjew u. Mitarbeiter, Zeit. Phys. **48**, 810 (1928); **50**, 366 (1928); Acta physicochem. russ. **2**, 126 (1935).
Mallet, C. R. **185**, 352 (1917).
Petrikaln, Zeit. Phys. **22**, 119 (1924); **25**, 292 (1924); **32**, 569 (1925). **37**, 610 (1926); **42**, 135 (1927); **51**, 395 (1928).
Polanyi, Zeit. angew. Chem. **44**, 601 (1931).
Ram, Krishna u. Sharma, Jour. Chem. Soc., London, **125**, 2676 (1924).
Tausz u. Görlacher, Zeit. anorg. Chem. **190**, 95 (1930).
C. Thomas u. Dufford, Jour. Amer. Opt. Soc. **23**, 251 (1933).
E. Tiede u. Mit., Ber. Ber. **53**, 2206 (1920); Zeit. Elektrochem. **29**, 303 (1927); Zeit. anorg. Chem. **147**, 111 (1925).
Ch. Winther, Zeit. wiss. Photogr. **21**, 50 (1922).

3. Biolumineszenz.

a) Leuchten der Bakterien, Käfer, Glühwürmer usw.

Leuchtreaktionen sind in der lebenden Natur sehr verbreitet. Wer ging nicht traumverloren in der Johannisnacht durch den Wald und erblickte dabei unzählige Glühwürmchen wie schimmernde Diamanten im Moose liegen oder sah verwundert sternschnuppengleich winzige Käfer durch die Luft schwirren. Und selbst vermoderte Baumreste, Blätter, Pilze, an denen wir bei Tage achtlos vorübergehen, erscheinen des Nachts, wie verzaubert, hell und leuchtend. Und wer noch dazu auf spiegelglatter Flut in Abendstille die Meere des Südens durchfurchte und mit stummem Staunen das Meer hell erglänzen sah, der wird nicht genug zu erzählen wissen von diesen Lichtwundern, die selbst die Meerestiefen in ungeahnter Fülle offenbaren. Schon in alten griechischen und römischen Schriften konnte man von leuchtenden Tieren lesen. In den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts war Heller der erste, der den Nachweis führte, daß dieses Leuchten nicht von den Körpern selbst herrührt, sondern von Bakterien und Pilzen verschiedener Gattung ausgeht, die sich auf den Körpern im Fäulniszustande bilden. Weiterhin hat er noch gezeigt, daß dieses Leuchten nur bei Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden kann. Man muß wohl annehmen, daß die Bakterien oder Pilze einen Stoff produzieren, der bei Anwesenheit

von Sauerstoff sich oxydiert und dabei Licht ausstrahlt. Molisch hat dann zuerst das Leuchten der Blätter von Bambusa, Nephelium, Aglaja u. a. Pflanzen auf der Insel Java, entdeckt. Auf unserem Kontinente kann man das Leuchten am deutlichsten an den Blättern der Eiche und Buche beobachten. Besonders prachtvoll ist das Leuchten der Blätter und Pflanzen in den südamerikanischen Urwäldern. Molisch ist es auch gelungen, die Leuchtbakterien von diesen Blättern zu isolieren und zu kultivieren. Wie sich dabei gezeigt hat, leuchten auch sie nur bei Anwesenheit des Sauerstoffs.

Manche Arten von Leuchtbakterien sind so empfindlich gegen die kleinsten Spuren von Sauerstoff, daß sie als Reagenz darauf dienen können. Ein belehrendes Experiment hat Beijerinck gegeben, indem er in eine Bouillon von Photobakterien eine grüne Alge setzte und das Reagenzrohr im Dunkeln so lange stehen ließ, bis kein Leuchten mehr wahrnehmbar war. Dann wurde das Reagenzrohr kurz mit einer Streichholzflamme belichtet, und nach dem Auslöschen leuchtete die ganze Flüssigkeit wiederum hell. Diese winzige, mit keinem chemischen Mittel wahrnehmbare Menge des durch die kurze und schwache Belichtung in der Alge photochemisch gebildeten Sauerstoffs genügt, um ein helles Aufleuchten der ganzen Flüssigkeit herbeizuführen.

Die Bakterienbouillon leuchtet, wenn sie lange ruhig gestanden hat, nur an der Oberfläche, wo der Zutritt des Luftsauerstoffes stattfindet. Beim Umschütteln aber leuchtet die gesamte Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse. Manche Bakterien phosphoreszieren so stark, daß sie auch als kalte Lichtquelle für bestimmte Zwecke benutzt werden können. Überhaupt läßt sich mit den leuchtenden Bakterien eine Menge sehr interessanter Versuche aufstellen. (Diese Organismen können auch am menschlichen Körper kultiviert werden und einen Schein von sich geben.)

Was aber das Leuchten lebender Insekten und Fische betrifft, z. B. das Phosphoreszieren von Käfern, Würmern, Krebsen, Quallen, Seesternen usw., so wird hier die Lichtausstrahlung nicht durch Bakterien bedingt, sondern die Organismen produzieren selbst solche Stoffe, die mit dem in Wasser gelösten Sauerstoff in Verbindung treten und eine Chemilumineszenz ergeben. Diese können sie ganz willkürlich, auf äußere Reize reagierend, hervorrufen. Die Leuchtstoffe können auch extrahiert werden und leuchten beim Oxydieren.

Dubois, Harvey u. a. haben festgestellt, daß die meisten dieser Lumineszenzen auf die Ausscheidung eines organischen Körpers der Peptonklasse, der »Luziferin« genannt wird, zurückzuführen sind. Dieser Körper soll sehr temperaturbeständig sein; er läßt sich extrahieren und wird oxydiert in Gegenwart eines Enzyms »Luziferase« von der Albuminklasse. Das letztere ist jedoch sehr temperaturempfindlich.

Diese Oxydation wird von einer Chemilumineszenz begleitet. Deshalb ist sie allen Gesetzen der Reaktionskinetik unterworfen, wie in den vorigen Kapiteln über Leuchtreaktionen erläutert wurde.

Man kann das oxydierte Luziferin reduzieren, und dann gewinnt es wieder seine Leuchteigenschaften bei der Oxydation. Scheinbar wird im Organismus der Leuchttiere dieser Prozeß der abwechselnden Oxydation und Reduktion vollzogen, so daß mit kleinen Stoffmengen dauernde Leuchteffekte hervorgerufen werden; die Feuerfliegen bilden daher gegenüber den künstlichen technischen Strahlungsquellen die allerökonomischste Lichtquelle. Nur einen Nachteil für unsere praktische Anwendung besitzen sie, nämlich, daß sie zu lichtschwach sind. Wie lichtökonomisch diese lebendigen Lichter sind, bezeugt die Fig. 162, aus der zu ersehen ist, daß fast die ganze Strahlungsenergie (96%) der Leuchtreaktion in den sichtbaren Teil des Spektrums fällt, während bei der Kohlenfadenlampe nur 0,4% und selbst bei der Metallfadenlampe nur 3,2% der Energie als sichtbares Licht ausgestrahlt werden. Man muß dabei natürlich noch berücksichtigen, daß auch das Maximum der Empfindlichkeit unseres Auges in diesem Spektralgebiete liegt. Das Leuchten der Bakterien spricht auf sehr kleine Konzentrationen von Sauerstoff an; 0,0007% davon genügen, um ein Leuchten zu verursachen. Die Intensität des Leuchtens variiert von 0,008 bis 0,0006 HK für Pyrophorus nocticulus, für die Feuerfliege Photinus pyralis von 0,02 bis 0,003 HK pro Leuchtfläche der Käfer, die ungefähr 25 mm^2 ausmacht. Pro cm^2 würde das durchschnittlich $3 \cdot 10^{-2}$ HK ausmachen. Bei den Bakterien ist dieses Leuchten noch schwächer, z. B. für die Bakterien Vibrio Rumpel etwa $8\ 10^{-8}$ HK/cm^2. Luziferin, extrahiert von verschiedenen Käfern, leuchtet verschieden; auch hängt der Farbton davon ab, welche Luziferase zur Oxydation genommen wird. Z. B. leuchtet Photinus-Luziferin mit Photinus-Luciferase rötlich und mit Photuris-Luziferase gelblich. Luziferin und Luziferase besitzen ganz verschiedene chemische Eigenschaften, was ihre Trennung sehr erleichtert. Luziferase wird durch Trypsin und Erepsin zerstört; Luziferin ist durch Ammoniumsulfat fällbar, löslich in Alkohol und Azeton, aber nicht in Äther, Benzol und $CHCl_3$. Luziferin ohne Luziferase leuchtet fast gar nicht; aber etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Teile Luziferase genügen, um Luziferin zum Leuchten zu bringen. Je größer die Konzentration des Luziferins ist, desto länger dauert das Leuchten; je größer die Konzentration der Luziferase ist, desto intensiver ist das Leuchten. Im Falle kleiner Konzentration des Luziferins und großer des Katalysators ist das Leuchten stark, aber sehr kurz dauernd. Diese Stoffe verhalten sich also ganz so, wie sie sich nach den Gesetzen der chemischen Kinetik auch verhalten sollen. Die schönen Untersuchungen von Coblentz und seinen Mitarbeitern über die spektrale Energieverteilung bei Leucht-

käfern verschiedener Art haben viele wertvolle Ergebnisse geliefert. In Fig. 162 ist ein Diagramm der spektralen Intensitätsverteilung bei den Arten der Feuerfliege im Vergleich zu der Kohlenfadenlampe angeführt.

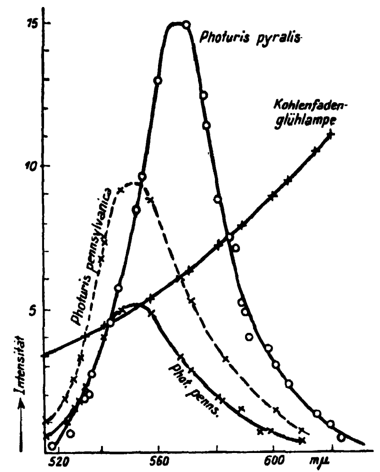


Fig. 162. Spektrale Intensitätsverteilung bei verschiedenen Feuerfliegen.

Die Fig. 163 illustriert uns die Energieverteilung der Kohlenfadenlampe, aus der man deutlich sieht, wie winzig der sichtbare Teil ist, d. h. wie unökonomisch diese Lichtquelle gegenüber einem Leuchtkäfer ist. In

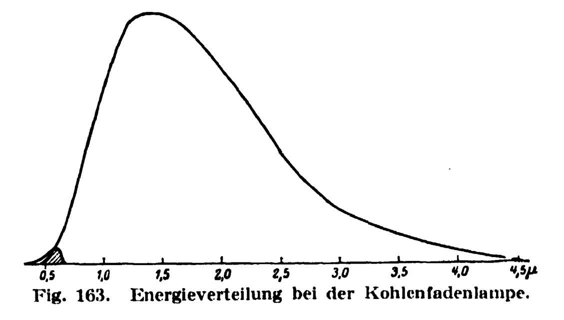


Fig. 163. Energieverteilung bei der Kohlenfadenlampe.

der Fig. 164 ist der Vergleich zwischen der vom menschlichen Auge ausgenutzten Energie unter Berücksichtigung seiner Empfindlichkeit und der Energie der Leuchtfliege angegeben. In der Fig. 165 sind die Spektralaufnahmen verschiedener Käfer, Bakterien und Lichtquellen angeführt. Eine Strahlung im Ultrarot oder im Ultraviolett konnte nicht nachgewiesen werden. In der Tabelle 31 sind die Leuchtspektren einiger Leuchtorganismen und in der Tabelle 32 die Temperaturgrenzen des Leuchtens angeführt.

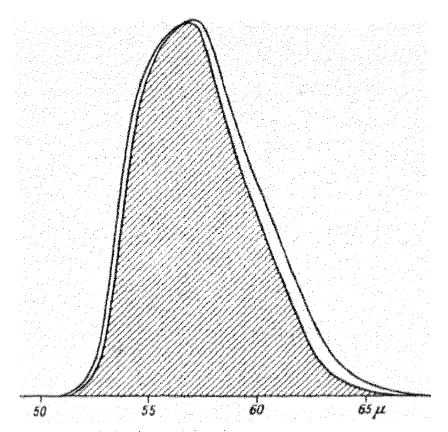


Fig. 164. Energieverteilung im Spektrum der Leuchtfliege (äußere Kurve) und der vom menschlichen Auge ausgenützten Energie (schraffiert). Wellenlängen von 0,50 bis 0,65 μ.

4026 AU 4472 4713 5015 5876 6678

1 Heliumspektrum.

2 Kohlenfadenlampe.

3 Kohlenfadenlampe. (Kürz. Exp.)

4 Leuchtendes Holz, 24 Stunden.

5 Leuchtendes Holz, 71 Stunden.

6 Heliumspektrum.

7 ZnS-Mineral.

8 CaZnS-Phosphor. Pulver.

9 Leuchtkäfer.

10 Cypridina, 1 Stunde.

11 Cypridina, 3 Stunden.

12 Sumatra-Glühwurm.

Fig. 165. Emissionspektren der Leuchtkäfer nach W. Coblentz.

Tabelle 31.

Leuchtspektren verschiedener Organismen.

Leuchtobjekt	Leuchtspektrum Wellenlänge in $m\mu$	Beobachter
Cypridina Hilgendorfii ...	610—415	Harvey (1919)
Chaetopterus insignis	550—440	Lancaster (1868)
Pyrophorus nocticulus ...	720—486	Dubois (1886)
,, ,, ...	640—468	Langley u. Very (1890)
,, ,, ...	663—463	,,
Photinus pyralis	670—510	Ives u. Coblentz (1909)
Photinus consanguineus ..	650—520	Coblentz (1912)
Photinus	670—487	Young (1870)
Photuris pennsylvanica ..	590—510	Coblentz (1912)
Phengodes Coticollis	650—487	Mc Dermott (1911)
Lampyris	656—518	Conroy (1910)
Agaricus melleus.........	560—480	Ludwig (1884)
Xylaria hypoxylon	540—460	,,
Mycelium	570—480	Molisch (1904)
Micrococus Pflugeri	von b. bis viol.	Ludwig (1884)
Bakterien	580—430	Forster (1887)
,, ...	500—400	Forsyth (1910)
Bacterium phosphoricum	570—450	Molisch (1904)
,, phosphorescens	570—450	,,
Bacillus photogenes	570—450	,,
Pseudomones lucifera	670—450	,,

Die Leuchtzone erstreckt sich meist von Gelb bis Violett mit einem Wellenintervall von etwa 200 $m\mu$. Nur das dritte Beispiel gibt eine Zonenbreite von 234 $m\mu$ und erstreckt sich von rot bis blau. Vielleicht würden sich die Grenzen bei Nachprüfung mit modernen lichtstarken Apparaten und sehr empfindlichen Platten etwas erweitern. Es tritt aber die Tendenz deutlich hervor, nur das sichtbare Licht möglichst stark auszunutzen.

Tabelle 32.

Leuchttemperaturgrenzen.

Leuchtobjekt	Temperatur			Beobachter
	untere	mittlere	obere	
Pseudomones javanica ..	— 20°	25—33°	45°	Eijkmann (1892)
Bacterium phosphorescens	— 12°	?	39,5°	Lehmann (1889)
,, phosphoricum	— 5°	16—18°	28°	Molisch (1904)
Leuchtbakterien	— 11,5°	15—20°	38°	Harvey (1913)
Mycelium	?	15—25°	36°	Molisch (1904)
Lampyriden	— 10°	33°	50°	Magnire (1921)
Pyrophorus noctilus	?	20—25°	47°	Dubois (1886)

Leuchtobjekt	Temperatur			Beobachter
	untere	mittlere	obere	
Photuris pennsylvanica .	?	?	50°	Lund (1911)
Luciola riticollis	?	?	42°	Harvey (1915)
Cypridina Hilgendorfii ..	?	?	54°	„
Cyclopina gracilis	?	?	50°	Lund (1911)
Phyllirhoe bucephalum ..	44°	?	61°	Panceri (1872)
Pyrosoma	0°	?	60°	„ (1872)
Mnemiopis Leidyi	+ 9°	21°	37°	Peters (1903)
Nocticuluca miliaris	0°	?	43°	Harvey (1917)
Cavernularia Haberi	0°	?	52°	„ (1915)
Watasenia scintillans....	?	16—31°	49°	Schoji (1919)

Bacillus und Micrococcus pierantonii Zirpolo können bis zu der Temperatur des flüssigen Heliums gebracht werden, ohne daß sie dabei absterben. Beim Erwärmen leuchten sie wieder, falls Luftsauerstoff zugegen ist.

Das Leuchten faulender Substanzen wie Fleisch, Fische, Blätter, Holz usw. wird durch die darauf sich entwickelnden Bakterien allerlei Art hervorgerufen. Das schließt aber eine, wenn auch sehr schwache, Chemilumineszenz durch Oxydation nicht aus. Solche Körper würden deshalb, auf eine photographische Platte gelegt, aus zweierlei Gründen eine Schwärzung hervorrufen. Aber noch ein dritter Umstand kommt in Betracht, nämlich der, daß viele Körper bei ihrer Oxydation an der Luft peroxydhaltige, verdampfbare Stoffe, Sulfide, Wasserstoffperoxyd, manchmal auch Ozon usw. entwickeln. Alle diese Substanzen wirken auf die Platte so, daß sich Entwicklungskeime bilden und die Platte sich bei der Entwicklung schwärzt. Man erhält deshalb Schwärzungen, die die Existenz einer Strahlung vortäuschen können, die gar nicht existiert (der sogenannte Russelleffekt). Man kann z. B. von heißen, hart gekochten Eiern, manchen Sorten Würstchen, von der erhitzten, feuchten Schweißhand, von trockenem, besonders von braunem Karton, trockenen, harzigen Holzarten usw. aus dem eben erwähnten Grunde Plattenschwärzungen, sogar mit Silhouettenabbildungen, erhalten, was in früheren Zeiten auch durch die Existenz von allerlei neuen Strahlungen zu erklären versucht wurde. Frisch mit Schmirgel gereinigte Metalloberflächen (mit Ausnahme von As, Cu, Hg) ergeben eine Strahlung, die auf die photographische Platte wirkt. Von Mg und Zn ist sie so stark, daß sie eine Al-Folie von 0,001 mm durchdringen kann. Frisch gebrochenes Glas soll ähnliche Wirkung ausüben (Sh'in-'ichi Aoyama, Fukuroj und Takahashi).

Leuchten der Bakterien, Käfer usw.

Buchner, Tierisches Leuchten und Symbiose, Berlin (1926).
W. Coblentz u. Mitarb., Carnegie Inst. Nr. 164 (1912); Phys. Zeit **12**, 917 (1911); Bureau of Standards, **6**, 321 (1910); **21**, 521 (1926).
Dahlgren, Journ. Frankl. Inst. **180**, 515, 711 (1915); **181**, 109, 243, 377, 525, 659, 805 (1916).
R. Dubois, La vie et la lumière, Paris (1914).
E. Harvey, The Nature of animal Light, Philadelphia (1929); Naturwiss. **12**, 165 (1924); Journ. Gen. Physiol. **5**, 275 (1923).
Ph. Lenard, Schmidt u. Tomaschek, Handb. d. Experimentalphysik **23**, II, 1024 (1928).
Mangold, Wintersteins Handb. **3**, II 295 (1910).
H. Molisch, Leuchtende Pflanzen, Jena (1912).
A. Pratje, Das Leuchten der Organismen, München (1923).
Sh'in'ichi Aoyama, Fukuroj u. Takahashi, Sci. Rap. Univ. Tohoku (Japan), **23**, 384 (1934).
G. Zirpolo, Rapp. Labor. Onnes (Leiden), 450 (1932).

b) Mitosenstrahlungen.

Von Anfang an muß sich jeder darüber klar sein, daß es nicht irgendwelche speziellen biologischen oder sonst welche geheimnisvollen Strahlen außer denen, die in dem großen Spektrum der strahlenden Energie sich befinden, geben kann. Und darum ist die Bezeichnung »biologische« oder »Mitosenstrahlung«, durch die Gurwitsch einige Erscheinungen erklären will, die er bei Zellteilung beobachtet hat (1923), als sehr unglücklich gewählt zu betrachten. Er hat nämlich beobachtet, daß bei der Zwiebelwurzel (Allium cepa) die Teilung der Zellkerne (Mitose) verstärkt wurde, falls in der Nähe eine andere Wurzel oder auch ein Brei der Zwiebelsohlen sich befand. Da diese Teilungsverstärkung auch durch ultraviolette Strahlen von etwa 200 mμ Wellenlänge bewirkt wird, so schloß Gurwitsch, daß diese Strahlen auch von der Zwiebel während des Teilungsprozesses ausgesandt werden. Es ist klar, daß eine derartige Schlußfolgerung ganz unberechtigt ist, denn daraus, daß sowohl ultraviolette Strahlen als auch die Gegenwart des Zwiebelbreies die Zellteilung verstärken, folgt keineswegs, daß der Brei auch ultraviolette Strahlen aussenden muß. Es kann auch eine ganz andere Ursache denselben Effekt hervorrufen. Weder auf photographischem noch auf photoelektrischem Wege (und das sind heutzutage die empfindlichsten Methoden) konnte die Existenz derartiger Mitosenstrahlung nachgewiesen werden. Reiter und Gábor, die die Versuche wiederholten, haben gefunden, daß nicht das Wellengebiet bei 200 mμ, sondern ein ganz anderes, von ihm weit entferntes, nämlich von 280 bis 340 mμ auf die Zellteilung einwirkt. Dies ist das Gebiet, das bekanntlich die Fluoreszenz bei fast allen organischen Körpern stark erregt. Vom photochemischen Standpunkte aus muß man von vornherein die Existenz

einer ultravioletten Chemilumineszenz, denn darum kann es sich hier nur handeln, und dabei noch so selektiver Art und bei solchen labilen Verbindungen und energieschwachen Reaktionen bezweifeln. Eine solche Lumineszenzstrahlung kann nur mit großer Energieentwicklung, d. h. mit großer Wärmeentwicklung verbunden sein, z. B. beim Magnesiumverbrennen und anderen starken Oxydationen, wo es sich um Hunderttausende von Kalorien handelt. Hier könnte es sich nur um langwellige Wärmestrahlung handeln, zu deren Aussendung man kleiner Reaktionsenergien bedarf. Und eine photochemische Beeinflussung der zarten organo-biologischen Prozesse durch diese Strahlung ist ohne Nachprüfung nicht von der Hand zu weisen. Oder es könnte auch eine chemisch-katalytische Beeinflussung durch Entwicklung der Dämpfe flüchtiger organischer Substanzen vorliegen. Jedenfalls muß diese Frage vom photochemischen Standpunkte aus noch gründlich nachgeprüft werden.

Stempell hat als ein empfindliches Reagens auf diese Strahlung Wasserstoffperoxyd angegeben. Die Zersetzung soll stark durch die Strahlung befördert werden. Die Versuchsanordnungen sind aber vom photochemischen Standpunkte aus nicht einwandfrei. Erstens (s. S. 569) wird H_2O_2 durch Strahlen von der Wellenlänge 313 $m\mu$, die es absorbiert, zersetzt, und dabei geht der Prozeß, falls H_2O_2 ganz rein ist, ziemlich langsam vor sich. Diese Strahlung erfordert zu ihrer Erzeugung viel Energie, und nur die starke Intensität einer Quarzlampe kann eine merkliche Zersetzung hervorrufen. Weiter ist bekannt, daß H_2O_2 gegen katalytische Einflüsse aller Art sehr empfindlich ist. Die Glasoberfläche des Gefäßes zersetzt es schon stark; darum muß das ganz reine H_2O_2 in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt werden. Heutzutage wird das käufliche H_2O_2 durch einen negativen Katalysator, dessen Zusammensetzung unbekannt ist, verunreinigt. Es wird zwar dadurch haltbarer, aber seine Eigenschaften werden so verändert, daß es für viele wissenschaftliche Untersuchungen unbrauchbar ist. Z. B. ergibt reines 10% H_2O_2, auf reines Quecksilber aufgegossen, die bekannte schöne Erscheinung des periodischen Zerfalls. Das käufliche H_2O_2 gibt diese Erscheinung nicht mehr. Staub, Dämpfe aller Art, Temperatursteigerung wirken stark zersetzend auf H_2O_2. Alles das wurde bei den Versuchen von Stempell nicht genügend berücksichtigt, und deshalb können diese nicht weiter diskutiert werden.

Man könnte noch auf die Versuche von Křiženecky hinweisen, der gefunden hat, daß eine Anzahl von Fetten, die mit UV-Licht bestrahlt wurden, flüchtige Stoffe ergeben, die aus der Entfernung auf die photographische Platte einwirken. Beim Erwärmen über 250° lassen sich diese flüchtigen Körper entfernen. Braunstein und Potocky haben ultraviolette Chemilumineszenz bei H_2O_2-Zersetzung,

$KMnO_4$ + Oxalsäure, $KMnO_4$ + $FeSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ + Oxalsäure, Zn + HCl gefunden, die auf die Zellteilung eine positive Wirkung ausübt. Dagegen ergaben Reaktionen mit Jodverbindungen keine Wirkung. Beide Forscher meinen, daß die UV-Chemilumineszenz eine allgemeine Begleiterscheinung aller Oxydationen ist. Es wäre erwünscht, dies einwandfrei experimentell festzustellen, weil das von großer Wichtigkeit wäre.

Photographisch konnten sie aber die Strahlung infolge ihrer Schwachheit nicht fixieren. Mit Hilfe der Hefekulturen konnten sie das wirksame Gebiet zwischen 200—250 mμ feststellen. Wolff und Ras haben bei der Reaktion HCl + KOH zwei Lumineszenzbanden 196 bis 199 mμ und 226—230 mμ gefunden. Braunstein und Potocky haben gerade bei dieser Reaktion keinen mitogenetischen Effekt konstatieren können. Moissejewa beweist, daß die Prüfung mit den Zwiebelwurzeln ganz unsicher und unbrauchbar ist. Unter Benutzung der hochempfindlichen Photozellen (Lichtquantenzähler) haben Rajewsky, Frank und Rodionov, Siebert und Seffert eine Mitosenstrahlung konstatiert, dagegen konnten Seyfert, Friedrich, Schreiber, Gray, Quellet, Lorenz wiederum keine Spur von solcher finden. Wie vorsichtig man bei der Beurteilung derartiger biologischer Neuentdeckungen sein muß, lehrt folgender Versuch von Stempell. Liesegang hat seinerzeit gefunden, daß, wenn man auf eine Bichromatgelatineplatte einen Tropfen $AgNO_3$ bringt, sich um den Tropfen regelmäßige Ringe von Silberchromat ausbilden. Nun findet Stempell, daß die gleichmäßige Ringbildung gestört wird, wenn man die Zwiebelwurzel in die Nähe bringt. D. h. also, daß eine empfindliche Reaktion auf die geheimnisvolle Mitosenstrahlung gefunden ist. Aber die weiteren Versuche von demselben Stempell haben ergeben, daß die durch viele Stoffe und schmalste Kanäle leicht diffundierenden Senföldämpfe und andere Duftstoffe der Zwiebel ganz ähnliche Störungen bei der Bildung der Liesegangschen Ringe hervorrufen. G. van Iterson und H. von der Heide, Fokin und Baranenkowa, D. Croja bestätigen die Versuche von Stempell.

Mitosenstrahlung.

Braunstein u. Potocky, Biochem. Zeit. **249**, 270 (1932).
P. Fokin u. Baranenkowa, Biol. Zentralbl. **50**, 633 (1930).
W. Friedrich, Intern. Radiologenkongr. IV, 1 (1934).
G. Frank u. Rodionoff, Bioch. Zeit. **249**, 323 (1932).
A. Gurwitsch, Roux-Archiv **51**, 383 (1922); Protoplasma **6**, 443 (1929); Abderhald. Handb. V, 2 (1929); Mitogenetische Strahlung, Berlin (1932).
G. van Iterson u. H. van der Heide, Proc. Amsterd. Ak. **33**, 702 (1930).
J. Křiženecky, Ber. Ges. Physiol. **38**, 528.
M. Moissejewa, Bioch. Zeit. **251**, 133 (1932); **243**, 67 (1931); **241**, 1 (1931).
B. Rajewsky, Naturwiss. **21**, 299 (1933).

Reiter u. Gábor, Strahlentherapie **28**, 125 (1928); Wiss. Veröff. Siemenskonz. Berlin (1928).
J. Schwemmle, Biol. Zentralbl. **49**, 421 (1929).
F. Seyfert, Diss. Tübingen (1932); Jahrb. wiss. Bot. **76**, 747 (1932).
H. Schreiber, Protoplasma **19**, 1 (1933) (zahlreiche Literaturzusammenstellung).
Siebert, Bioch. Zeits. **202**, 123 (1928); **215**, 153 (1929); 220, 487 (1930); **226**, 253 (1930).
W. Stempell, Biol. Zentralbl. **49**, 607 (1930); Unsichtbare Strahlen der Lebewesen (1932), Jena.
Susmanowitsch, Roux-Archiv **113**, 753 (1928).
K. Wolff u. G. Ras, Bioch. Zeit. **250**, 305 (1932).

4. Phosphoreszenz.

a) Die charakteristischen Eigenschaften dieser Lumineszenzart.

Die Sulfide der Erdalkalimetalle ergeben, mit Schwefelpulver in Wasser gekocht, braun-rote Lösungen verschiedener Nuancen, weil infolge der sukzessiven Addition von Schwefel eine Reihe von Polysulfiden nach der Gleichung:

$$CaS + mS = CaS_n$$

(falls Kalziumsulfid genommen wurde) sich bilden.

Die Grenzverbindung scheint CaS_5 zu sein. Beim Schmelzen der Sulfide mit Schwefel und verschiedenen Schwermetallen wie Mn, Cu, Bi, Ag usw. bilden sich ebenfalls Polysulfide von noch komplizierterer und chemisch noch nicht untersuchter Zusammensetzung. Beim Erkalten dieser Schmelzen entstehen feste Lösungen dieser komplexen Polysulfide in ihrer Muttersubstanz, die sich im übersättigten und chemisch labilen Zustande befinden. Durch starkes Zerreiben, d. h. starke Druckwirkung kann daher dieser Zustand unter Farbumwandlung geändert werden. Da diese Schwermetalle wie auch der Schwefel zu den photoaktivsten Elementen gehören (s. S. 387), so müssen die Polysulfidkomplexe ebenfalls photoaktiv sein, d. h. im Lichte eine Veränderung erleiden, was in der Tat auch zutrifft. Welche Veränderungen dabei entstehen, was mit den im Lichte entstandenen Produkten weiter geschieht, ob sie wieder die Anfangsprodukte bilden. ob sie eine weitere Veränderung erleiden, ob sie sich an der Luft oxydieren, ob gleichzeitig alle diese Möglichkeiten auftreten, wissen wir nicht. Chemische Untersuchungen in dieser Richtung sind überhaupt noch nicht gemacht worden, und man kann deshalb auch nicht die leisesten Vermutungen darüber anstellen.

Nur eins wissen wir, daß dieser zweite Prozeß mit einer Lichtemission verbunden ist, d. h. eine gewöhnliche Leuchtreaktion darstellt. Wir haben es hier also mit der Kombination einer Lichtreaktion

und einer Leuchtreaktion zu tun. Deshalb muß die Erscheinung der Phosphoreszenz von allen den Faktoren abhängig sein, die einen Einfluß auf Lichtprozesse oder Leuchtreaktionen ausüben. Die primäre photochemische Reaktion muß von der einwirkenden Wellenlänge und Lichtintensität stark, jedoch von der Temperatur fast gar nicht abhängig sein. Chemisch wirken kann nur das vom Leuchtkörper absorbierte Licht, und zwar in schmalen Zonen der photochemischen Absorption. Dieses Stadium wird als das »Erregungsstadium« bezeichnet. Der zweite Vorgang muß dem Gesetze der chemischen Massenwirkung unterliegen und stark von Temperatur, Konzentration, Medium, Katalyse usw. abhängig sein und nach dem Exponentialgesetz, wahrscheinlich nach dem einfachen Gesetz der Reaktionen erster Ordnung, verlaufen.

Die Wirkung des Lösungsmittels besteht darin, daß man zu den Erdalkali-Sulfiden noch Schmelzflußmittel wie Na_2SO_4 u. a. zusetzt. Dadurch erhält man beim Erkalten feste Lösungen mit größerem Schwermetallgehalt, eine stärkere Übersättigung und deshalb auch einen stärkeren Leuchteffekt. Die primäre Reaktion wird wahrscheinlich linear verlaufen (s. S. 335).

Der gesamte Verlauf würde dann dem Verlauf der auf S. 356 beschriebenen kombinierten Reaktion sehr ähnlich werden. Chemisch analytisch können wir keinen von diesen Teilvorgängen fassen; physikalisch können wir nur den zweiten Vorgang messend verfolgen, weil sein Ablauf mit der Lichtemission verbunden ist, und diese muß dem Reaktionsprozeß, d. h. der Veränderung der Konzentrationen proportional sein. So wie bei den gewöhnlichen Reaktionen die insgesamt frei werdende Energie nicht von der Geschwindigkeit der Reaktion, sondern nur von der Gesamtmenge der umgesetzten Komponenten abhängt, so muß auch hier die gesamte ausgesandte Lichtmenge oder, wie man zu sagen pflegt, die »Lichtsumme« von der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig sein. Das heißt: wenn man einen solchen Leuchtkörper einmal bei tiefen Temperaturen langsam und ein anderes Mal bei höheren Temperaturen schnell ausleuchten läßt, so muß die Lichtsumme in beiden Fällen dieselbe sein, was wiederum mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmt. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktionen wurde bisher nicht bestimmt, wie überhaupt diese Erscheinungen leider fast ausschließlich vom physikalischen Standpunkte aus untersucht worden sind. Den großen Temperatureinfluß kann man durch folgenden einfachen Demonstrationsversuch zeigen. Drei Röhrchen mit eingeschmolzenem, stark leuchtendem Leuchtpulver werden stark leuchtend in drei kleine Dewargefäße (s. Fig. 166) eingetaucht. Die Flüssigkeiten in den drei Gefäßen sind verschieden temperiert, das eine befindet sich bei Zimmertemperatur, das andere etwa bei 100^0—80^0 und das dritte bei tiefer Temperatur, etwa bei 0^0 oder — 10^0. Das Röhrchen bei tiefer

Temperatur wird ganz dunkel, das bei hoher Temperatur leuchtet hell auf, verliert aber schnell das Leuchten. Tauscht man diese beiden Röhrchen in ihren Stellungen um, so leuchtet das kalte Röhrchen im heißen Gefäße auch hell auf. Das früher erhitzte Röhrchen bleibt aber dunkel, unabhängig davon, ob wir es weiter abkühlen oder erwärmen, weil die Reaktion da schon zu Ende gegangen ist. Um es wieder leuchten zu lassen, muß man es nochmals belichten. Das Auslöschen oder Heraustreiben des Lichtes bei den Leuchtkörpern kann man nicht bloß durch direktes Erwärmen, sondern auch durch Belichten mit roten und ultraroten Strahlen erzielen. Auch in diesem Falle beobachtet man ein helles Aufleuchten und schnelles Abklingen des emittierten Lichtes. Aus diesem Grunde sind zur Erregung der Phosphoreszenz solche Lichtquellen vorzuziehen, die wenig rote und ultrarote Strahlen enthalten, z. B. Kandembogenlicht, Quarzlampenlicht, Metallbogenlicht usw. Sonnen- und Bogenlicht müssen entsprechend filtriert werden.

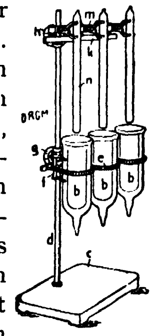


Fig. 166.

Viele Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchten, ergeben eine schöne Phosphoreszenz, wenn sie in flüssige Luft gebracht werden, z. B. Papier, Holz, Kohle, Stearin, Zucker, Elfenbein, Paraffin, Horn, Petroleum, Gelatine, Zelluloid, Alkaloide, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, einfache, zyklische und aromatische usw. Ganz besonders hell und schön leuchtet Kognak. Am einfachsten ist dieser Versuch so anzustellen, daß man in ein kleines Dewargefäß, das mit flüssiger Luft gefüllt ist, einige Tropfen Kognak eingießt. Der Kognak schwimmt an der Oberfläche in fester Form, und nach dem Belichten leuchtet er intensiv grün. Viele andere Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchten, ergeben eine Phosphoreszenz beim Erwärmen. Diese Erscheinung ist unter dem Namen Thermophosphoreszenz bekannt und beruht darauf, daß die Geschwindigkeit des Lichtemissionsvorganges bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist und bei Steigerung derselben stark vergrößert wird. Es gibt auch andere Ursachen der Lumineszenz bei Temperaturerhöhung, aber diese sollen erst weiter unten besprochen werden. Rote und ultrarote Strahlen wirken, wie gesagt, wie eine Temperaturerhöhung, indem sie ein kurzes Aufleuchten bedingen und dann die Phosphoreszenz ganz auslöschen. Da aber das Aufleuchten von so kurzer Dauer ist, daß es meistens kaum bemerkbar ist, so gewährt es den Eindruck, als löschten die langwelligen Strahlen das Phosphoreszenzlicht aus. Am geeignetsten für Demonstrationszwecke ist die Sidotsche Blende, deren Phosphoreszenz durch ultrarote Strahlen ausgelöscht wird, die vordem durch eine dünne Ebonitplatte durchgegangen sind. Diese auslöschende Wirkung wurde zuerst von

Ritter im Jahre 1801, dann von Seebeck beobachtet, wie man in der Farbenlehre von Goethe nachlesen kann. Draper hat dann, diese Eigenschaft berücksichtigend, eine Methode zum Photographieren des ultraroten Teiles des Spektrums gefunden, indem er die photographische Platte an die phosphoreszierende Schicht andrückte. Fromm hat diese Methode weiter ausgearbeitet, das Sonnenspektrum von Ultraviolett bis Ultrarot vermittelst des Balmainschen Leuchtkörpers fixiert und dabei die Beobachtung gemacht, daß auch ultraviolettes Licht auslöschend wirken kann.

Das erregende Licht ist meist kurzwellig, und, wie sich herausgestellt hat, steht es auch in keinem Zusammenhange mit dem emittierten Lichte, woraus deutlich hervorgeht, daß es sich hier um zwei ganz verschiedene Vorgänge handelt. Das emittierte Licht besteht aus breiten und schmalen Banden, ja sogar Linien in wechselnder Lichtstärke. Das emittierte Licht kann auch im ultravioletten oder ultraroten Teil des Spektrums liegen. So emittieren die Leuchtkörper von der Zusammensetzung CaS mit Pb, Ag, Bi, Zn, Fe, Sb und SrS mit Zn, Bi, Ag, Fe eine starke ultraviolette Phosphoreszenz, dagegen die Leuchtkörper CaS-Ni-Fe, SrS-Ni, SrS-Mn, BaS-Pb die ultrarote Strahlung. Besonders charakteristisch sind die Leuchtkörper CaS-Ag-K, der nur die ultraviolette Strahlung bis 300 mμ, und SrS-Ni-K-Ca, der nur ultrarotes Licht bis 915 mμ emittiert. Die erste ultraviolette Phosphoreszenz haben Winkelmann und Straubl 1896 beobachtet.

Das Phosphoreszenzleuchten ergeben nicht nur die Sulfide der Erdalkalimetalle, sondern auch die von Mg, Be, Cd, Na, K, Rb, Li, weiter die Selenide, Telluride, Oxyde, Karbonate, Silikate, ungesättigte Siliziumverbindungen, seltene Erden, organische Körper, Phosphate, Borate, Zirkonoxydpräparate usw. Die Leuchtkörper senden außer Licht auch freie Elektronen aus, d.h. sie ergeben einen photoelektrischen Effekt, der durch dieselben Streifen der photochemischen Absorption, die die Phosphoreszenz erregen, hervorgerufen wird.

Für jede Lichtstärke tritt ein Maximalleuchten auf, d. h. es stellt sich ein stationärer Zustand ein. Mit Vergrößerung der Lichtstärke vergrößert sich auch dieses Maximum, aber nicht auf einfache Weise. Denn hier kommen noch in Betracht die Reflexionen des Lichtes von der Oberfläche, sein Vermögen, in die Körper einzudringen, die Absorption des Phosphoreszenzlichtes aus tiefer liegenden Schichten durch die oberen, die Temperatur, die Größe der Pulverkörper usw. Genau hat man diese Seite der Strahlenforschung noch nicht bearbeitet.

Was den Chemismus der Leuchtkörper betrifft, so hat Becquerel in dieser Hinsicht fast gar nichts ergründet. Der erste, der diese Frage in Angriff nahm und auch eine ziemlich klare Vorstellung darüber gewann, war Lecoq de Boisbaudran (1886). Er hat nämlich be-

wiesen, daß reine Sulfide von Ca, Ba, Sr fast gar nicht leuchten und erst beim Zusammenschmelzen mit winzigen Mengen von Mn, Cu, Bi, Co Leuchtfarben ergeben, wobei jedem der zugesetzten Metalle seine eigene Farbe zukommt. Bei dieser Gelegenheit hat er auch den Begriff der festen Lösung eingeführt. Zu gleicher Zeit versuchte auch Verneuil, dieses Problem zu lösen; er fand, daß reine Substanzen nicht phosphoreszieren, sondern daß sie diese Erscheinung erst nach Verunreinigung mit verschiedenen Metallsalzen hervorrufen. Er entdeckte auch, daß das Leuchtvermögen durch Zusatz von Schmelzmitteln (z. B. Na_2CO_3) gesteigert werden kann. Sehr grundlegende Untersuchungen in dieser Richtung machten darauf Lenard und Klatt. Sie haben die Befunde früherer Forscher bestätigt und ferner gefunden, daß bei Kombinationen verschiedener Metallsalzinhalte eine Steigerung der Helligkeit stattfindet, aber nur bis zu einer gewissen Grenze. Ein weiterer Zusatz dagegen vermindert die Helligkeit, d. h., die Phosphoreszenz besitzt, wie man zu sagen pflegt, ein Optimum. Beim CaS ist es z. B. 0,00008 für CuO, 0,0013 für Bi_2O_3, 0,03 für MnO (auf CaS = 1 bezogen). Jedem zugefügten Metallsalz entspricht eine Farbe, die aber auch von dem angewandten Schmelzmittel abhängig ist. Hier folgen einige Beispiele von Lenard und Klatt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die verschiedenen Anionen der Na- oder K-Salze auch einen gewissen Einfluß haben.

Tabelle 33.

CaS + Cu-Salz + Na-Salz	(als	Schmelzmittel)	phosphoresziert	blaugrün
CaS + Cu-Salz + K-Salz	,,	,,	,,	blau
CaS + Pb-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	gelbgrün
CaS + Pb-Salz + K-Salz	,,	,,	,,	blau
CaS + Mn-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	goldgelb
CaS + Bi-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	blau
SrS + Cu-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	gelbgrün
SrS + Pb-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	goldgelb
SrS + Pb-Salz + Li-Salz	,,	,,	,,	violett
SrS + Pb-Salz + K-Salz	,,	,,	,,	blauviolett
SrS + Ag-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	rosaviolett
SrS + Mn-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	gelbgrün
SrS + Bi-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	blaugrün
BaS + Cu-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	gelbgrün
BaS + Cu-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	orangerot
BaS + Pb-Salz + Na-Salz	,,	,,	,,	orangegelb

Die hellsten sind die Bi- und Cu-haltigen Leuchtkörper.

In der letzten Zeit haben Tiede und Mitarbeiter starke Phosphore mit Borsäure, die mit verschiedenen organischen Körpern verunreinigt wird, hergestellt. Auch Aluminiumsulfohydrat mit fluoreszierenden Farbstoffen kann nach Travniček dazu verwendet werden.

Aus der Tatsache, daß nur bei einer Verunreinigung eine Phosphoreszenz möglich ist, läßt sich der Schluß ziehen, daß jeder Leuchtkörper ein oder mehrere Metallsalze in sich aufgelöst birgt, wenn diese auch nicht direkt nachzuweisen sind. So wurde z. B. gezeigt, daß die Tonerde ihr Licht dem Cr verdankt, und Urbain wies nach, daß das Leuchten des Flußspats auf seltene Erden zurückzuführen ist. Das Leuchten von $CaWO_4$ und $SrWO_4$ wurde durch Zusatz von 0,01 Mol $PbWO_4$ nach Svindells sehr verstärkt. Diese Salze werden zur Herstellung der Röntgenleuchtschirme benutzt. Scheinbar hat man es hier mit einer Übereinanderlagerung der Fluoreszenz und kurzdauernder Phosphoreszenz zu tun. Nach Tiede, Pivonka, Lüders leuchten die Phosphore aus $Al_2O_3 + Pt$ stark grün, mit Mn stark rot. Mit Pb und Ti erhält man schwaches Leuchten. Mit Ga, Ge, Rh, V erhält man Phosphore, die den natürlichen Edelsteinen weitgehend ähnlich sind. Das Emissionsspektrum des Phosphoreszenzlichtes ist aus verschiedenen Banden zusammengesetzt, deren Intensität und Abklingegeschwindigkeit auch verschieden sind. Nehmen wir z. B. den Leuchtkörper CaS-Cu, der mit dem Schmelzzusatz von $Na_2SO_4 + NaF$ folgende 6 Banden emittiert: gelbrote γ, gelbgrüne α_1, grüne α_2, grünlichblaue β_1 und zwei blauviolette β_2, β_3, deren Intensität und Abklingegeschwindigkeiten verschieden sind. Deshalb wird sich das Verhältnis bei Temperaturwechsel ändern, was sich du ch einen Farbwechsel kennzeichnen wird. Nimmt man andere Schmelzzusätze, wie z. B. $Li_2SO_4 + CaF_2$ oder K_2SO_4, so ändert sich die Intensität und das Abklingen bei jeder Bande verschieden. Schon Becquerel stellte einen Leuchtkörper aus SrS her, der bei -20^0 violett, bei $+20^0$ blau-violett, bei 40^0 blau, bei 70^0 grün, bei 90^0 gelbgrün und bei 200^0 gelb leuchtete. Schöne Beispiele zum Temperaturfarbwechsel bieten folgende Substanzen. Wenn man Papier, das mit Trypoflavin, Benzoflavin oder Euchrysin getränkt ist, einmal bei Zimmertemperatur und dann bei der Temperatur der flüssigen Luft belichtet, so ändert sich die Phosphoreszenzfarbe bei diesen Körpern von blaugrün in gelb, von grün in orange und von gelbgrün in blutrot. Es gibt Banden, die fast momentan abklingen, und andere, die sehr lange ausleuchten, dementsprechend werden sie auch als »Momentan-« und »Dauerbanden« bezeichnet. Jede klingt nach dem Exponentialgesetz mit ihrer eigenen, individuellen Zeitkonstante ab; jeder von diesen Banden muß irgendein photoaktives Zentrum im Komplexmolekül entsprechen. Das emittierte Licht folgt dem Stokesschen Gesetze. Die kurzdauernde Phosphoreszenz hat äußerlich mit der Fluoreszenz viel Ähnlichkeit und wird deshalb auch vielfach mit derselben nicht nur verwechselt, sondern geradezu identifiziert. Die Sachlage wird öfters noch dadurch verschleiert, daß beide Effekte bei irgend einer Bande gleichzeitig auftreten. Aus allem, was in den Kapiteln über Fluoreszenz,

photoelektrische Effekte, Leucht- und Lichtreaktionen ausgeführt wurde, geht unzweideutig hervor, daß es sich hier nur um eine äußere Ähnlichkeit handeln kann. Man braucht nur mit starkem ultrarotem Licht zu bestrahlen, die Temperatur stark zu ändern oder den Körper einer gründlichen Reinigung zu unterwerfen, um sofort die charakteristischen Unterschiede im Verhalten der beiden Erscheinungsklassen scharf hervortreten zu lassen. Es gibt auch Fälle, wo die eine Bande von der Fluoreszenz und die andere von der Phosphoreszenz herrührt. Dann ist es leicht, die beiden zu unterscheiden, wie es z. B. bei der Schmelze von $KCl + TCl$ der Fall ist, die bei Erregung mit 190—210 mμ Phosphoreszenz und mit 200—250 mμ eine blaue Fluoreszenz mit starkem ultraviolettem Anteil mit Maximum bei 300 mμ ergibt. Bei längerer Belichtung tritt auch eine durch starke Verfärbung erkennbare, chemische Veränderung ein (Bünger).

b) Lichtsummengesetz und Ökonomickoeffizient.

Das Abklingen des Leuchtens erfolgt, wie die Versuche ergeben haben, nach dem logarithmischen Gesetze der Reaktionen erster Ordnung:

$$J_t = J_0 e^{-kt},$$

wo J_0 die Anfangsintensität des Leuchtens, J_t die zur Zeit t und k die Geschwindigkeitskonstante des Abklingens, eigentlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Leuchtreaktion, bedeuten.

Die Fläche, die von dieser Kurve umfaßt wird, und die man auch als Zeitintegral des Prozesses bezeichnen kann, gibt uns das gesamte emittierte Licht vom Anfang bis zum vollen Auslöschen des Prozesses an und wird als »Lichtsumme« bezeichnet. Diese Lichtsumme muß bei ein und demselben Leuchtkörper von der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. von der Schnelligkeit des Austreibens des Lichtes, die wir durch Temperaturänderung nach Wunsch variieren können, unabhängig sein, dagegen muß sie mit der Konzentration des Schwermetalls und der Schichtdicke veränderlich sein.

Das sind Schlußfolgerungen, die sich praktisch bewähren müssen, falls diese Prozesse einerseits dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage und andererseits dem photochemischen Gesetze von Grotthuss-van't Hoff folgen. In den Tabellen 34 bis 39 sind einige Beispiele der Messungen von Lenard und seinen Mitarbeitern angeführt, aus denen klar hervorgeht, daß die erwarteten Abhängigkeiten tatsächlich vorhanden sind, und daß das Lichtsummengesetz vollständig stimmt. Es muß dabei noch besonders betont werden, daß diese Messungen sehr schwierig sind und mit einer empfindlichen photoelektrischen Zelle ausgeführt wurden. Für stark leuchtende Körper könnte man vielleicht auch das Fluorometer, das auf S. 183 beschrieben

wurde, verwenden. Für die Versuche wurde der Leuchtkörper CaS-Bi und die Bande α benutzt. In den Tabellen 34—39 bedeutet L die Lichtsumme in willkürlichen Einheiten.

Tabelle 34.
Austreiben des Lichtes bei verschiedenen Temperaturen.

T	L
50°	55
150°	54
250°	52
600°	48
1500°	47

Je höher die Temperatur ist, desto schwieriger und ungenauer ist die Messung.

Tabelle 35.
Die Austreibgeschwindigkeit des Leuchtens, die durch die Zeit in Min. charakterisiert wird.

t′	L
12	195
4	196
2	183

Tabelle 36.
Lichtsummenbestimmung bei verschiedenen Lichtintensitäten J des einwirkenden Lichtes und Erregungsdauern t in Sekunden.

J	t	L
1,0	300	43
3,6	40	41
31,0	10	43
124,0	10	48
280,0	10	48

Tabelle 37.
Abhängigkeit der Lichtsumme vom Metallgehalt C des Bi.

C norm.	L
0,0225	6,77
0,04	13,5
0,10	30,4
0,225	34,9
0,300	37,4

Anfangs erfolgt die Änderung proportional dem Gehalt, um später einem Grenzwerte zuzustreben.

Tabelle 38.
Abhängigkeit der Lichtsumme von der Schichtdicke d in mm eines 0,04 norm. Leuchtkörpers.

d	L	$\frac{L}{d}$
0,0075	98	$13,0 \cdot 10^3$
0,0102	126	12,4
0,0105	147	14,0
0,0138	170	12,5
	Mittel	13,0

Tabelle 39.
ZnS-Leuchtkörper bei verschiedenen Temperaturen.

T	L
30—70°	61
250°	59
{1300° Leuchtdauer $^1/_{10}$″	62

Weiter wurden von Lenard und seinen Mitarbeitern auch absolute Messungen der Energieaufspeicherung ausgeführt, die zu der Bestimmung des Ökonomiekoeffizienten führten. 1 mg CaS-Bi bei 0,01 norm. Gehalt an Bi strahlt in der α-Bande auf eine 1 m entfernte Fläche von 1 cm^2 $9 \cdot 10^{-4}$ Erg/cm^2 auf. Daraus läßt sich die gesamte nach allen Richtungen hin ausgestrahlte Energie für 1 g des Leuchtkörpers gleich $11,3 \cdot 10^4$ Erg berechnen. Für den 0,1-norm. Leuchtkörper würde das $11,3 \cdot 10^5$ Erg oder 0,026 gcal ausmachen. Man kann diese Größe auch auf 1 g Metall Bi umrechnen. 1 g Leuchtkörper enthält gewöhnlich 0,000218 g Bi. Daraus läßt sich berechnen, daß 1 g Bi $5,2 \cdot 10^{10}$ Erg oder 1,22 kgcal Strahlungsenergie ausstrahlen kann. Für ein Metallatom Bi würde sie gleich $18,4 \cdot 10^{-12}$ Erg sein. Nach Guntz kann 1 kg Leuchtkörper höchstens 0,004 Watt-Std. $= 14,4 \cdot 10^7$ Erg Lichtenergie aufspeichern. Da sich die α-Bande hauptsächlich um die Liniengruppe bei 445 mμ, deren Energiequant gleich $4,44 \cdot 10^{-12}$ Erg ist, gruppiert, so folgt, daß ein Metallatom Bi, durch Licht angeregt, maximal 4 Lichtquanten bei dem verwendeten Leuchtkörper aussenden kann. Um den Ökonomiekoeffizienten berechnen zu können, mußte man die vom Körper absorbierte Energie bestimmen, was, da man es mit Pulvern zu tun hat, keine leichte Aufgabe war. Man mußte die Verluste durch Reflexion, seitliche Streuung, wahre Absorption, Abschwächung der Aktivität durch Zerreiben usw. bestimmen. Nur etwa 10% des auffallenden Lichtes wird durchschnittlich zur Erregung verwendet. In der Tabelle 40 sind die gemessenen Ökonomiekoeffizienten, d. h. die Energie des emittierten Lichtes, dividiert durch die Energie des zur Erregung tatsächlich verwendeten, absorbierten Lichtes in % angegeben. Die Messungen haben einen fast 100 %igen Ökonomiekoeffizienten ergeben, d. h., die Leuchtkörper verhalten sich den Leuchtkäfern sehr ähnlich.

Tabelle 40.

Leuchtkörper	Emittierte Bande	Erregende Wellenlänge	Ökon.koeff. in %
CaS-Bi-α	440 mμ	436 mμ	97
		366 mμ	82
ZnS-Cu-α	515 mμ	436 mμ	84
		366 mμ	73
CaS-Cu-α	525 mμ	436 mμ	76
		366 mμ	64

Kurze historische Notizen.

In den Märchen von »Tausend und einer Nacht« und in alten indischen Sagen hören wir oft von leuchtenden Edelsteinen, die natürlich damals als etwas Zauberhaftes und Wunderbares angesehen wurden.

Auch in den Schriften des Theophrast und Benvenuto Cellini wird darüber gehandelt, aber eine genauere Beschreibung dieses Phänomens rührt erst von van Helmont im Jahre 1600 her. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat er damals diese Beobachtung an Flußspat gemacht. Kurz darauf, in den Jahren 1602/03, fand ein Schuhmacher Vincentius Casciarolus, der seine freie Zeit der Alchimie widmete, in der Nähe von Bologna am Mons Padermus einen Stein (Schwerspat $BaSO_4$), der, nachdem er geglüht war, nach dem Belichten ein rotes Nachleuchten ergab, das eine lange Zeit währte. Das war der erste künstlich hergestellte Leuchtkörper, der seit jener Zeit unter dem Namen Bologneser Phosphor (Lapis Boloniensis) bekannt geworden ist. Es war wohl nichts anderes als BaS.

Auch Canton (1763) gibt eine Methode der künstlichen Darstellung eines Leuchtsteines aus Austernschalen und Schwefel an (Cantonscher Leuchtstein; es bildet sich dabei CaS).

Es wurde nun eine ganze Reihe von Stoffen auf ihr Leuchtvermögen hin geprüft, und viele Leuchtstoffe wurden dabei gefunden. So waren z. B. bis Mitte des 19. Jahrhunderts unter vielen anderen auch folgende phosphoreszierende Körper bekannt: Zinkblende (hexagonale Kristalle von ZnS, die sogenannte Sidotsche Blende), Chlorophan (besonders der aus Nertschtinsk), Flußspat, Diamant, Korund, Quarz, Rubin, Saphir, Tonerde, Topas. Dann wuchs die Zahl der Leuchtkörper immer mehr, bis sie in unseren Tagen ungeheuer groß geworden ist. Diese Stoffe, die das Leuchten ergeben, sind von verschiedener Zusammensetzung; aber für die Untersuchungen haben sich als besonders geeignet die Sulfide der Erdalkalimetalle, wie BaS, SrS, CaS, ZnS, erwiesen, welche die Eigenschaft besitzen, leicht Polysulfide MeS bis MeS_5 zu bilden.

Schon in früherer Zeit hat man mit den Leuchtkörpern eifrig experimentiert, aber alle diese Versuche waren nichts anderes als ein grobes, planloses Herumprobieren. Den ersten Schritt zu einer zielbewußten und wissenschaftlichen Untersuchung dieses Phänomens unternahm Edmond Becquerel im Jahre 1839. Mit ihm begann erst, wie man mit Recht sagen kann, die Geschichte des wissenschaftlichen Erforschens dieses Gebietes. Ein ganz besonderer Vorzug muß dem berühmten französischen Forscher zugesprochen werden, ein Vorzug, der nicht genug hervorgehoben werden kann, nämlich, daß er während seiner langjährigen Studien sich immer nur an das Experimentelle hielt und sich nicht durch allerlei theoretische Spekulationen fortreißen ließ, wodurch er alle Verwirrungen in seinen Arbeiten vermied. Als zweiter nach ihm hat der berühmte deutsche Physiker Philipp Lenard dieses Gebiet einer gründlichen Erforschung unterworfen. Durch meisterhaftes Experimentieren und bewundernswerte Ausdauer ist

es ihm und seinen Mitarbeitern gelungen, die schwierigsten Probleme, wie die Prüfung des Lichtsummengesetzes, der spektralen Zusammensetzung des emittierten Lichtes und die Bestimmung des Ökonomiekoeffizienten zu lösen. Jetzt muß ein chemischer Lenard kommen, um auf dieselbe Art und Weise auch die rein chemische Seite dieser Erscheinung zu erforschen.

5. Kristallo-, Tribo-, Frigo-, Thermo- und Elektrolumineszenz.

Es gibt viele Stoffe, die beim Auskristallisieren aus einer übersättigten Lösung oder aus einer Schmelze Funken sprühen. Dieses Funkenspiel ist um so intensiver, je langsamer und ruhiger die Kristallisation vor sich geht, d. h., wenn günstige Bedingungen für die Bildung größerer Kristalle gegeben sind. Vielleicht spielen dabei auch die geringen Verunreinigungen und die physikalische Inhomogeneität der Kristalle eine besondere Rolle.

Anfangs beobachtet man ein lebhaftes Funkensprühen, meist weißbläulicher Farbe, das häufig mit Geräusch verbunden ist und mitunter zwei bis drei Stunden dauern kann. Dann hört alles auf, die Funken verschwinden, und erst, wenn wir die am Boden liegenden Kristalle mit einem Stabe umrühren oder zerdrücken, erhalten wir wieder einen Leuchteffekt. Auch nach dem Trocknen der Kristalle treten beim Zerreiben dieselben Lumineszenzerscheinungen auf. Diese Fähigkeit zu tribolumineszieren geht bei manchen Kristallen in vielen Jahren nicht verloren, während andere sie sehr schnell einbüßen. Die großen Kristalle geben immer ein stärkeres Leuchten als die kleinen. Das Leuchten beim Kristallisieren rührt wahrscheinlich vom Reiben der Kristalle aneinander beim Niedersinken her. Daß manche Körper beim Reiben und Zerdrücken Licht aussenden, war schon den Mitgliedern der Accademia del Cimento in Florenz (Anfang des 17. Jahrhunderts) bekannt. Aber erst in der letzten Zeit begann man, sich mit der Sammlung und Klassifizierung des Tatsachenmaterials zu beschäftigen, wobei sich Bandrovsky, Radziszevsky, Tschugajeff, Trautz, Schorigin und viele andere besondere Verdienste erworben haben. Hier folgen einige charakteristische Beispiele, die besonders für Demonstrationen geeignet sind.

Arsenige Säure aus übersättigten Lösungen von HCl, HBr, HJ, H_2SO_4 (am besten As_2O_3 + 6 HCl); $Ba(ClO_3)H_2O$; $Ba(BrO_3)H_2O$ (bei 100° 4% Lösung); $Sr(BrO_3)H_2O$; $Ca(BrO_3)H_2O$; K_2SO_4; K_2SO_4, Na_2SO_4; KCl; NaCl; KJ; NaF; Salophen aus wäßrigen Lösungen.

Kresolkarbonat aus Benzol.

Saccharin aus Azeton (16 g in 100 cm³ bei 30° gelöst, dann auf Eis).

Wasser (beim raschen Gefrieren), Azetate von K, Na, Li; KNO_3; NaOH, Cumarin u. a. beim Auskristallisieren aus der Schmelze.

Kolloidale Stoffe leuchten nicht.

Manche Salze, wie z. B. Uransalze (Dewar, Becquerel), organische Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, geben beim Eintauchen in flüssige Luft gleichfalls ein funkenartiges Leuchten von sich. Diese Erscheinung hat auch Zelinsky (1909) bei vielen organischen Stoffen (Zykloheptanon, Methylzyklohexanon, Fenchon u. a.) beobachtet. Gleichzeitig hat er noch bemerkt, daß dieselben Stoffe, im Vakuumröhrchen eingeschlossen, beim Funkenspiel ein Leuchten des ganzen Rohres hervorrufen, was deutlich für den elektrostatischen Charakter dieser Erscheinung spricht (siehe Abb. 167). Daß manche Stoffe, z. B. Zucker, Chininsulfat, Uranylnitrat u. a., bei starker Abkühlung sich stark elektrisch laden, hat Bleckrode gezeigt. Ein ausgeprägter Zusammenhang der Triboluminceszenz mit der chemischen Konstitution konnte jedoch nicht nachgewiesen werden; dafür besteht aber scheinbar ein Zusammenhang mit der Kristallform. Anfangs wurde vermutet, daß dieselbe mit dem Fehlen des Zentrums der Symmetrie verbunden ist, aber, wie die letzten Beobachtungen erwiesen haben, ist diese Vermutung unrichtig. Ob nun tatsächlich ein Zusammenhang der Tribolumineszenz mit der Kristallform besteht, läßt sich auf Grund des dürftigen und nicht immer einwandfreien Versuchsmaterials nicht entscheiden. Es ist im Jahre 1907 eine Arbeit von Karl erschienen, die beweisen will, daß ganz reine Stoffe überhaupt nicht tribolumineszieren, und daß diese Fähigkeit auf verschiedene Verunreinigungen, die mit den Grundstoffen feste Lösungen bilden, zurückzuführen ist. Es hat sich z. B. ergeben, daß reine ZnS, ZnO, CdS, Zirkonoxyd, Thoroxyd, Titan-Wolframsäure kein Leuchten ergeben; nur wenn sie mit Ag, Pb, Wo, Sn, Bi, Cu, Cd, Ni, Mn, U, Fe, Cr, Ba, Ca geschmolzen werden, erhalten sie diese Eigenschaft.

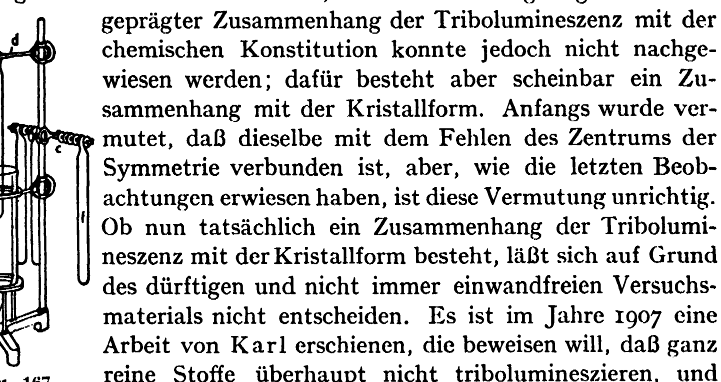


Fig. 167. Frigolumineszenz.

Dabei entspricht jeder Verunreinigung auch eine eigene Farbe, die jedoch von der Phosphoreszenzfarbe verschieden ist; so gibt z. B. Pb = Blau, Mn = Orange; auch ist die Farbe von dem Verdünnungsmittel abhängig, so ergibt ein Zusatz von TiO_2 zu ZnO Blauviolett. Lenard und Klatt haben auch beim ZnS Ähnliches gefunden, aber nicht weiter untersucht. Die Pulver müssen fein kristallinisch sein, damit sie die Erscheinung zeigen. Perschke hat gezeigt, daß Zusatz von Mn zu ZnS im Verhältnis von 0,000165 : 1 eine Tribolumineszenz, aber keine Phosphoreszenz hervorruft. Also die Erscheinung der Tribo-

lumineszenz hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Phosphoreszenz, aber nur äußerlich, denn der innere Mechanismus ist ja ganz verschieden. In dem einen Falle handelt es sich um photochemische Reaktionen, die mit Leuchtreaktionen kausal verknüpft sind, und im anderen Falle spielen wohl die Oberflächenenergie und die polaren Eigenschaften der festen Stoffe die Hauptrolle. Es sind auch Fälle denkbar, wo nach dem Zusammenschmelzen labile Zustände sich bilden, die durch die Druckwirkung der Reibung ausgelöst werden, wobei es sich um chemische Änderungen wie auch um Umkristallisierungen in andere Formen handeln kann.

Der Befund von Karl ist sehr interessant und wichtig und kann die ganze Untersuchung dieser Erscheinungen auf andere Bahnen lenken. Unsere Kenntnisse darüber sind freilich noch so gering, daß von irgendwelchen Verallgemeinerungen oder einer Theorie noch keine Rede sein kann. Wie immer in solchen Fällen, hat es auch hier an Spekulationen nicht gefehlt. Die Frage, ob wirklich die Kristallform einen Einfluß ausübt, müssen wir aber dahingestellt sein lassen; ob die Kristallolumineszenz dem Gebiete der Kristallographie oder Photochemie (den Leuchtreaktionen) angehört, das läßt sich in diesem Augenblicke auch noch nicht definitiv entscheiden. Da eine bloße Aufzählung der lumineszierenden Körper und einer Anzahl von Versuchen und Spekulationen hier wohl keinen Sinn haben würde, ist auch eine ausführliche Beschreibung an dieser Stelle entbehrlich. Es sei noch bemerkt, daß wahrscheinlich auch manche Leuchtreaktionen auf diese Erscheinung zurückzuführen sind, z. B. die Reaktionen der Neutralisation der Alkoholate. Bei diesen Reaktionen bilden sich die Salze (K, Na, Li) in fester Form und ergeben, wie bekannt, eine Kristallolumineszenz. Als ein gutes Beispiel kann folgende Reaktion gelten: man nimmt 20 Teile HCl und 30 Teile Kaliummethylat in alkoholischer Lösung und vermischt diese Stoffe. Natürlich muß dafür gesorgt werden, daß die Temperatur niedrig genug bleibt. Es scheidet sich KCl in fester Form aus, und es wird eine schöne grünliche Lumineszenz sichtbar. Die primäre Ursache der Erscheinung ist das Ausscheiden einer neuen Phase, die möglicherweise mit einer Kristallolumineszenz begleitet ist. Es ist die Hypothese aufgestellt worden (Lenard u. a.), daß beim Reißen, d. h. beim Trennen zweier Flächen (darum kann man dieses Phänomen auch als Trennungsleuchten bezeichnen) Elektrizität entsteht, und daß diese Elektrizität in dem ersten Moment, wo noch die Luft nicht vollständig eingedrungen ist, ein Leuchten der winzigen, verdünnten Luftschicht verursacht und andererseits, ähnlich den Kathodenstrahlen, eine Kathodenlumineszenz der Substanz hervorruft. Spektrale Untersuchungen dieses Leuchtens haben in der Tat ergeben, daß das Spektrum aus zwei Teilen besteht, nämlich aus dem des Stickstoffs, das in allen Fällen des Trennungs-

leuchtens auftritt, und aus dem Fluoreszenzspektrum der Substanz, das nicht bei jeder Substanz auftritt. Zur Demonstration dieser Erscheinungen ist am besten Salophen geeignet, das in jeder Apotheke zu haben ist. Wenn man es zwischen zwei eng aneinander angepaßten Reagenzzylindern einpreßt und diese dreht, so nimmt man ein ziemlich starkes grünliches Leuchten wahr. Zu diesen Untersuchungen ist vom Verfasser ein Apparat, Triboluminoskop genannt, konstruiert

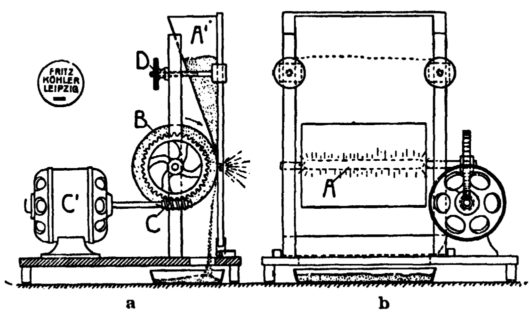


Fig. 168. Triboluminoskop nach Plotnikow. a = Seitenansicht. b = Vorderansicht.

worden. Es besteht aus einer Marmor- oder Achatwalze B (Fig. 168), die durch einen Motor oder mit der Hand langsam gedreht werden kann. An die Walze wird eine Quarzplatte angepreßt, und in den Zwischenraum schüttet man das zu untersuchende fein kristallinische Pulver. Man erhält dann ein leuchtendes Band, A, das man spektrographisch und spektroskopisch untersuchen kann. Man kann diese Apparatur auch mit dem Fluorometer (S. 183) kombinieren und damit die Intensität des Lumineszenzlichtes quantitativ messen. Auch eine andere Methode, die dem Polieren der Gläser in Glaswerkstätten ähnelt, könnte angewandt werden (s. Fig. 169). Das Lumineszenzlicht, das nach unten strahlt, kann mit Hilfe eines Spiegels seitwärts gerichtet werden. Irgendwelche quantitativen Messungen dieser Leuchterscheinungen wurden bisher noch nicht gemacht.

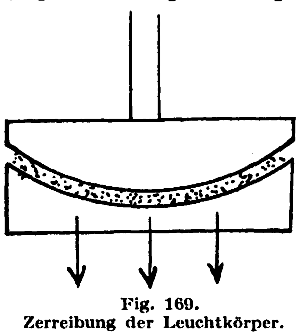


Fig. 169. Zerreibung der Leuchtkörper.

Alle Substanzen, die eine Kristallolumineszenz zeigen, geben auch eine Tribolumineszenz und umgekehrt. Zur Demonstration können außer Salophen noch Pentadezylparatolylketon und Asazon empfohlen werden. Bhatnagar, Mathur und Budhiraya haben versucht, an $As_2O_3(UO_2)(NO_3)_2$ und Saccharin Lichtintensitätsmessungen auf photographischem Wege vorzunehmen. Es wurde auch der Einfluß

von Temperatur, Zeit, Medium, Belichtung durch Sonne, UV-Licht und Röntgenlicht untersucht. Das Lichtsummengesetz wurde nicht geprüft.

Nach Krepelka und Novotny ergeben reine Mercurohalogenide charakteristische Szintillationen, die zur Feststellung geringer Mengen dieser Verbindungen dienen könnten. Die Empfindlichkeit dieser Methode soll die der Fluoreszenz übersteigen.

Es gibt noch eine Reihe von Leuchterscheinungen, die bisher noch wenig untersucht sind, und die wir nicht so leicht in irgendeine bekannte Gruppe einordnen können.

Viele Körper ergeben beim Erwärmen, z. B. beim Streuen auf eine heiße Platte, ein Leuchten (Thermolumineszenz) (Nichols und Ewer). Das kann verschiedene Ursachen haben. Es kann einfach eine langsame Phosphoreszenz vorliegen, die nun beschleunigt wird und dementsprechend auch mehr Licht pro Zeiteinheit aussendet, also heller erscheint, z. B. CaF_2, Diamant, Marmor u. a. Es können aber auch bei höherer Temperatur chemische Veränderungen, molekulare Umwandlungen oder Zerspringen der Kristalle stattfinden, die von einer Lumineszenz begleitet sind; z. B. leuchtet Chininsulfat, das Wasser abgibt und bei einer Abkühlung Wasser aufnimmt und wieder Licht ausströmt. Es kann aber auch der Körper einfach feine Risse geben und ein Tribolumineszenzleuchten hervorrufen, z. B. Zucker, Uransulfat, Fenchon beim Eintauchen in die flüssige Luft usw.

Röntgen- und Kathodenstrahlen können in erster Linie eine Fluoreszenz erzeugen, dann auch eine Phosphoreszenz, die jedoch ein anders gefärbtes Licht auszusenden vermag als die auf gewöhnliche Weise erregte Phosphoreszenz. Die Ursache dieser Strahlung ist die, daß hier eine ganz andere photochemische Reaktion stattfindet, daß dementsprechend auch der sekundäre Vorgang ein anderer ist, der mit einem neuen Lichteffekt in Verbindung steht. So werden z. B. NaCl, KCl beim Einwirken der Kathodenstrahlen blau gefärbt durch das in den feinen Rissen sich bildende metallische kolloidale Na oder K. Beim Erwärmen dieser blauen Kristalle erhalten wir ein Leuchten, weil, wie bekannt, metallisches Na und K bei Oxydation bei erhöhter Temperatur lumineszier, worauf sich die Kristalle entfärben.

Als ein schönes Beispiel der reinen Thermolumineszenz kann das Leuchten von Kalzit aus Nabeto (Japan) dienen. Nach Jimori entfärbt sich das gelbbraune Mineral beim Erwärmen unter Leuchten, das eine Chemilumineszenz des koll. Metalls Ca bei seiner Oxydation darstellt. Dasselbe Leuchten erhält man bei starker Oxydation des reinen Ca-Metalls durch O_2. Durch Röntgen- und Ra-Strahlen kann man Kalzit ebenfalls färben und dieselbe Erscheinung hervorrufen. Diese Erscheinung könnte eigentlich als ein Modell der Phosphoreszenz

dienen, wo die Teilvorgänge sich einzeln beobachten lassen. Nach Jimori und Iwase ergibt der Fluoritphosphor bei ansteigender Intensität der Belichtung ein Maximum des Leuchtens (so eine Art Solarisation).

Es ist erwiesen, daß bei der Elektrolyse mit schwachem Strome manche Salzlösung bei entsprechenden Elektroden eine Lumineszenz an der Oberfläche der Elektrode ergibt. Sehr schön zeigt diese Erscheinung Mg-Salz, wenn man auch die Elektroden aus metallischem Mg nimmt; die Elektrode leuchtet ziemlich hell. Ähnliches geht auch bei der Elektrolyse von Al-Salzen vor. Vermutlich ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß durch die Elektrolyse an den Elektroden allerlei unbeständige Zwischenprodukte entstehen, die bei weiteren Umwandlungen eine chemische Lumineszenz ergeben.

Von Dumanski, Banow und Lichoscherstow wurde die Kathodo- und Anodolumineszenz in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, chemischen Zusätzen usw. näher untersucht. Besonders helle Anodolumineszenz gibt nach Sullivan und Dufford die Verbindung $MgBr_2 2C_2H_5OH$.

Zusammenfassende Berichte mit Literatur über dieses Gebiet findet man in: Lenard, Schmidt und Tomaschek, Handb. d. Experimentalphysik, **23**, 976 (1928); R. Tomaschek, Die Physik (Ber.) **2**, 13 (1934); M. Trautz, Zeitsch. »Ion« **2**, 77 (1910); P. Schorigin, Diss. Freiburg (1905); Bhatnagar, Mathur und Budhiraya, Zeit. phys. Chem. **163**, 8 (1932). Demonstrationsversuche in J. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik 2. Aufl. (1928).

Literatur.

Dumanski, Banow und Lichoscherstow, Jour. russ. Chem. Ges. **2**, 306 (1931).
S. Jimori, Sci. Pap. Phys. Chem. Res. **20**, 274 (1933) (Japan).
S. Jimori u. E. Iwase, Sci. Pap. hist. Res. Tokyo, s. 1641 (1931).
A. Karl, C. R. **144**, 841 (1907).
J. Krepelka u. Novotny, Cas. cesk. Lékárn. **13**, 26 (1933).
E. Nichols u. M. Ewer, Jour. Amer. Opt. Soc. **22**, 456 (1932).
W. Perschke, C. R. **182**, 630 (1926).

Dritter Teil.

Kinetik und Statik der Lichtreaktionen.

(Mathematische Bearbeitung)

I.

Allgemeine Gesichtspunkte.

a) Problemstellung.

Für die richtige Beurteilung und Beschreibung der Prozesse, die sich unter der Einwirkung des Lichtes abspielen, sei es in lebenden Organismen oder im Versuchsglas, ist die Kenntnis ihres zeitlichen Verlaufs und seiner Beeinflussung durch Intensität und Wellenlänge des Lichtes, durch katalytische Zusätze, Lösungsmittel, Temperatur usw. unbedingt notwendig. Um hier Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, muß man, wie aus dem im zweiten Teil des Buches Gesagten hervorgeht, von dem Betrag des absorbierten Lichtes ausgehen. Zur näheren Beschreibung des Reaktionsverlaufs kann man zwei Wege einschlagen. Der erste ist der Weg der Integralbeschreibung: die zeitlichen Veränderungen der umgesetzten Stoffmengen werden als Funktion des absorbierten Lichtes ermittelt. Man erhält dabei ein anschauliches Bild von dem Reaktionsverlauf des Prozesses und kann danach seine praktische Anwendbarkeit beurteilen. Dieser Weg ist für Medizin, Biologie, Botanik und ähnliche Disziplinen von praktischem Wert; er ist deshalb hier eingeschlagen worden. Der andere Weg versucht, mit Hilfe der Quantentheorie die einzelnen Elementarprozesse selbst zu erfassen. Er führt zu den zahlreichen hypothetischen Kettenreaktionen (S. 223) und andern Spekulationen, denen die sichere experimentelle Grundlage fehlt, und aus denen Mediziner, Botaniker und andere Praktiker kaum irgendeinen Nutzen ziehen können. Deshalb ist dieser Weg hier ausgeschaltet worden, zumal da sich genug Spezialwerke mit der Beschreibung dieser Art von Arbeiten beschäftigen. Es muß betont werden, daß dem Erforschen solcher photochemischer Prozesse, die mit unserem Lebensunterhalt in enger Beziehung stehen, in erster Linie unsere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Die geschichtliche Entwicklung der Photochemie lehrt uns leider das Umgekehrte.

Jahrzehnte lang lief man dem Gespenst der sogenannten »photochemischen Induktion« nach; heute ist das Interesse der meisten Photochemiker auf rein theoretisch-spekulative Probleme, wie Kettenreaktionen usw., gerichtet.

In den Pflanzenblättern, in der menschlichen und tierischen Haut, im Auge, aber auch bei der photographischen Platte u. ä. haben wir es mit Prozessen zu tun, die sich in sehr dünnen Schichten (von sehr geringer oder auch sehr starker Absorption begleitet) und unter sehr komplizierten Bedingungen abspielen: es wirken gleichzeitig Strahlen verschiedenster Wellenlängen ein; Intensität des Lichtes, Temperatur, Lösungsmittel, Konzentrationen, Zirkulation der Reaktionskomponenten u. a. sind in weiten Grenzen veränderlich; parallel mit der Lichtreaktion laufen allerlei Dunkelprozesse usw.

Bevor wir auf die Formulierung von Gesetzmäßigkeiten der einfachsten Fälle eingehen, wollen wir die Probleme des gleichzeitigen Verlaufs der Dunkel- und Lichtreaktion, des Einflusses der Lichtintensität und der gleichzeitigen Wirkung verschiedener Wellenlängen, der periodischen Erscheinungen in der Photochemie und der verzögernden Wirkung des Lichtes von einem allgemeinen Standpunkte aus kurz besprechen.

b) Additionsprinzip.

Nächst den durch das photochemische Absorptionsgesetz von Grotthuss-van't Hoff geregelten Vorgängen bietet der gleichzeitige Ablauf von Lichtreaktionen und Dunkelreaktionen das wichtigste Problem. Die meisten photochemischen Prozesse verlaufen auch im Dunkeln und erfahren im Lichte eine Beschleunigung. In andern Fällen entstehen die Dunkelprozesse erst während der Belichtung; zuweilen gehen sie auch nach dem Aufhören der Belichtung weiter vor sich, obwohl sie vor der Belichtung nicht existierten. Verfolgen wir die zeitliche Änderung der Konzentration oder der umgesetzten Stoffmenge, so messen wir die durch den Licht- und den Dunkelprozeß gleichzeitig bewirkten Veränderungen. Wie können wir in diesen Fällen die Eigenschaften der reinen Lichtreaktionen bestimmen? Wie schon in den früheren Kapiteln öfters betont wurde, sind die photochemischen Vorgänge ihrem Wesen nach, als stationäre Vorgänge, die auf Kosten der von außen zuströmenden Energie verlaufen, und die gewöhnlichen Reaktionen, die auf Kosten ihres inneren Energievorrats vor sich gehen, von einander grundverschieden. Deshalb folgen die ersten dem photochemischen Absorptionsgesetz und die zweiten dem Massenwirkungsgesetz. Die beiden haben verschiedene Temperaturkoeffizienten, verschiedenen Reaktionsmechanismus, in vielen Fällen verschiedene Endprodukte, verschiedene katalytische Beein-

flussungen usw. Deshalb sind sie auch dann als verschieden zu betrachten, wenn sie gleichzeitig verlaufen. Es lag daher der Schluß nahe, daß die beiden Prozesse sich additiv verhalten, d. h. daß sich die Eigenschaften des Gesamtprozesses einfach als Summe der Eigenschaften der reinen Lichtreaktion und der reinen Dunkelreaktion ergeben. Das wäre dann das von uns gesuchte funktionelle Verhältnis, das man symbolisch so darstellen kann:

$$W = W_L + W_D,$$

wo W die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, W_L der reinen Lichtreaktion und W_D der reinen Dunkelreaktion bedeuten.

Daraus folgt:

$$W_L = W - W_D,$$

d. h. also, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der reinen Lichtreaktion als Differenz der Gesamtgeschwindigkeit und der Dunkelgeschwindigkeit, falls man sie während des Verlaufs des Gesamtprozesses bestimmen kann, gewonnen werden kann. Diese Schlußfolgerung wurde vom Verfasser [1]) im Jahre 1906 gezogen und wird heutzutage von vielen Forschern, wenn auch nicht in der ganz richtigen Form, praktisch angewandt.

Die mathematische Bearbeitung dieses Falles wird weiter unten (S. 343) gegeben werden, wo dann auch die Bedingungen, unter denen die Formel angewandt werden kann, kurz angedeutet sind. Da diese Formulierung einen allgemeinen Charakter trägt, so kann sie auch als das »Additionsgesetz« oder »Additionsprinzip« bezeichnet werden. Es ist klar, daß auch die photoelektrischen Erscheinungen diesem Gesetz folgen müssen.

Aus der obigen Gleichung kann man einige wichtige praktische Schlüsse ziehen. Steigern wir z. B. bei einem Prozeß die Lichtintensität, so wird die Lichtreaktion immer stärker hervortreten, da das Licht auf den Dunkelprozeß nicht wirkt. Senkt man zugleich die Temperatur, so wird die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion stark gebremst, weil sie einen viel größeren Temperaturkoeffizienten besitzt als die Lichtreaktion. Wenn man also die Temperatur so weit als möglich herabsetzt und die Intensität soweit als möglich verstärkt, so macht man die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion praktisch so klein, daß sie nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Dann mißt man praktisch direkt die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion. Um dann die Geschwindigkeitskonstante, die bei hohen Intensitäten bestimmt worden ist, auf die gewöhnliche umrechnen zu können, muß man die funktionelle Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Intensität kennen. Der Besprechung dieses Problems ist das nächste Kapitel gewidmet.

[1]) J. Plotnikow, Z. phys. Ch. **58**, Heft 2 (1907); **64**, Heft 2 (1908); Photochemie (1910). Vergl. G. Ciamician, La Fotochimica del'Avenire, Bologna (1913).

Bei sehr vielen Reaktionen tritt die sog. Nachwirkungserscheinung[1]) auf, die darin besteht, daß während der Belichtungszeit allerlei neue Dunkelprozesse entstehen, die den Reaktionsverlauf sehr komplizieren und auch nach dem Aufhören der Belichtung weiter fortschreiten. Auch für diese Vorgänge könnte die Anwendung des »Additionsgesetzes« von praktischem Nutzen sein. Die erste Nachwirkungserscheinung wurde von W. Kistjakowsky[2]) bei der Belichtung mit sichtbarem Lichte von H_2O_2, dem eine geringe Menge eines Gemisches von Kaliumferro- und -ferrizyanid zugegeben wurde, beobachtet. Die beiden Salze bilden im Lichte ein kolloidales Eisensalz, das das H_2O_2 katalytisch zersetzt. Da diese Zersetzung eine gewöhnliche Dunkelreaktion ist und da das sichtbare Licht auf H_2O_2 nicht einwirkt, so schreitet die Reaktion auch nach dem Aufhören der Belichtung mit derselben Geschwindigkeit weiter fort.

c) Über den Einfluß der Intensität.

Ob bei sehr starker Steigerung der Intensität die Aufnahmefähigkeit der Moleküle für das absorbierte Licht einem Grenzwerte zustrebt oder nicht, ist noch nicht untersucht worden. Wir wissen daher auch nicht, ob auch die photochemischen Umsetzungen einem Grenzwerte zustreben oder nicht. Wenn eine solche Grenze vorhanden ist, so wird sie voraussichtlich bei sehr starken Intensitäten liegen, mit denen man gewöhnlich nicht zu arbeiten pflegt. Für die gewöhnlichen Werte der Intensität tritt eine ganz andere Frage in den Vordergrund, nämlich, ob die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtreaktionen immer einfach der einwirkenden Lichtintensität oder etwa einer Potenz von ihr proportional ist. Zahlreiche Versuche verschiedener Forscher, von denen die indischen wie z. B. Bhagwat[3]) besonders hervorzuheben sind, haben gezeigt, daß außer der einfachen Proportionalität sehr häufig auch Potenzen mit den Exponenten 2 und $^1/_2$ auftreten.

Wenn es sich um einfache Photolyse einer einfachen Molekel handelte, und wenn diese sich nach Aufnahme der Energie sofort zersetzte, so würde immer Proportionalität mit J auftreten. Tatsächlich aber ist der Mechanismus der Lichtreaktionen sehr kompliziert; es kann sein, daß zum Eintritt der Lichtreaktion in manchen Fällen alle, in andern nur einige der Reaktionskomponenten durch das Licht angeregt sein müssen; durch Zusammenstöße der reagierenden Molekeln mit einander und mit denen des Lösungsmittels u. a. können weitere Kom-

[1]) Mukerji u. Dhar, Indian Jour. Ch. Soc. **5**, 203 (1928); **2**, 227 (1925); Purkayastha, ebd. **5**, 723 (1928); **4**, 409, 533 (1927); **2**, 261 (1925); Ghosh und Mukerji, ebd. **2**; 165 (1925); Gosh u. Basu, ebd. **5**, 343, 361 (1928).

[2]) Kistiakowsky, Z. phys. Ch. **35**, 431 (1900).

[3]) W. Bhagwat, Journ. Indian. Ch. Soc. **11**, 443 (1934).

plikationen betreffs der Aktivierungsübertragung oder -Vernichtung eintreten. Aus alledem wird verständlich, daß an die Stelle des Exponenten 1 der Lichtintensität von Fall zu Fall andere Zahlen treten.

d) Farbensummenwirkung.

Wie schon gesagt, gehen die meisten Prozesse in der Natur unter der gleichzeitigen Einwirkung von Strahlen verschiedener Wellenlängen vor sich. Es fragt sich, ob sich dabei die Wirkungen einfach summieren oder nicht. Die zu diesem Zwecke im Jahre 1912 vom Verfasser angestellten Versuche haben das überraschende Resultat ergeben, daß, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den monochromatischen Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 usw. einzeln die Werte W_1, W_2, W_3, $W_4 \ldots$ haben, sich bei gleichzeitiger Wirkung aller dieser Wellen nicht der summarische Effekt

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + \cdots$$

ergibt, sondern daß

$$W < W_1 + W_2 + W_3 + \cdots$$

ist, d. h., daß bei gleichzeitiger Wirkung aller Wellenlängen eine Verringerung des Effektes eintritt. Bei der untersuchten Reaktion der Bromierung der Zimtsäure in CCl_4 ist die Summe der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten 158, wenn man die Gesamtwirkung gleich 100 setzt.

Padoa mit seiner Mitarbeiterin N. Vita hat sich eingehend mit dieser Erscheinung befaßt und an einer Reihe verschiedener Reaktionen diesen Befund des Verfassers bestätigt gefunden. Untersucht wurden die Oxydation von HJ (Ergebnis $\Sigma W = 317$), Oxalsäure + $FeCl_3$ ($\Sigma W = 160$ bis 112), Edersche Lösung (ΣW ca. 130), usw. Ähnliches haben auch Allmand, Webb, Mukerji, Dhar, Bhattacharya und andere gefunden. Ch. Winther bestreitet wiederum die Angaben von Padoa und Vita.

In der letzten Zeit (1927) haben Andant und Rousseau ähnliches bei Bestrahlung von Kirschlorbeerwasser unter Ölschicht mit Quecksilberbogenlicht beobachtet. Die Abnahme des HCN-Titers war stärker bei Bestrahlung mit der ultravioletten Linie 366 mμ als mit allen Strahlen der Lampe.

Diese Erscheinungen sind wieder für die Lichttherapie von großer Bedeutung, denn sie zeigen, daß es nicht gleich ist, ob das weiße Licht oder das spektral zerlegte einwirkt, wenn die Energien auch dieselben sind. Auch die Reihenfolge der Farben wird dabei sicherlich von Einfluß sein, so z. B. wird es nicht gleich sein, ob erst mit rotem Licht und dann mit ultraviolettem belichtet wird, oder umgekehrt. Außerdem sind uns Fälle bekannt, wo verschiedene Wellen, die im Spektrum weit

voneinander entfernt sind, auch ganz diametral entgegengesetzte Wirkungen hervorrufen können.

Allmand, Young und Webb haben die Zersetzung von $K_3Fe(C_2O_4)_6$ kinetisch untersucht und gefunden, daß die gleichzeitige Wirkung zweier monochromatischer Linien von Hg-Licht größer als die Summe der einzelnen Wirkungen ist, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz der Intensität sich verändert. Dieser Befund steht im Widerspruch mit der weiter unten angeführten Auffassung von Frl. Kornfeld, die bei der Reaktion $FeCl_3 + H_2C_2O_4$ eine Änderung der RG mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität erhalten hat.

Nun fragt es sich, wie man diese praktisch bedeutungsvolle Erscheinung erklären kann. Wir denken uns einen Prozeß, der entweder durch n verschiedene Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots$ einzeln oder durch gleichzeitige Wirkung aller hervorgerufen werden kann. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß die Intensitäten der monochromatischen Wellen alle einander gleich ($= i$) sind; bei der Gesamtwirkung ist dann die Intensität $I = ni$. Der Prozeß soll nun folgenden drei Bedingungen genügen: 1. die Reaktionsgeschwindigkeiten $w_1, w_2, \ldots$ sind bei jedem der Teilprozesse derselben Potenz der Intensität proportional, etwa $i^{\frac{1}{2}}$; 2. die Geschwindigkeitskonstanten sind für alle Einzelprozesse einander gleich (k); 3. bei dem Summenprozeß soll ebenfalls dieselbe Proportionalität ($I^{\frac{1}{2}}$) mit derselben Konstante k gelten. Dann folgt sofort

$$\Sigma w = \Sigma k i^{\frac{1}{2}} = k n i^{\frac{1}{2}},$$

andererseits ist $W = k I^{\frac{1}{2}} = k n^{\frac{1}{2}} i^{\frac{1}{2}}$.

Da $n > 1$, ist $n^{\frac{1}{2}} < n$, also $W = \Sigma w / n^{\frac{1}{2}}$ oder $W < \Sigma w$.

Für andere Exponenten als $\frac{1}{2}$ ergibt sich Entsprechendes; für $n = 1$ ist $W = \Sigma w$; für $n = 2$ ist $W = n\, \Sigma w > \Sigma w$.

G. Kornfeld, Berthoud, Beranek haben bei ihren Untersuchungen ebenfalls die Farbsummenwirkung größer als 100% erhalten, und da bei ihren Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Intensität folgte, so wollten sie die Erscheinung auf die obige, rein formale Art erklären. Wenn das richtig wäre, so müßte man die Differenz $\Sigma w - W$ bei gegebenen Intensitätsverhältnissen vorausberechnen können. Zweifellos dürfte jedoch die oben gegebene, einfache Betrachtung den wahren Verhältnissen nicht gerecht werden. Wir haben aber noch kein genügendes experimentelles Material, um schon jetzt diese Frage definitiv zu klären; es ist durchaus wahrscheinlich, daß auch noch rein photochemische Ursachen für das Auftreten des geringeren oder größeren Farbsummeneffektes mit im Spiele sind. Erwünscht wäre die Untersuchung solcher Fälle, wo die Wir-

kung der ersten Potenz der Intensität folgt, wie es bei $K_3Fe(C_2O_4)_6$ der Fall ist. Hier müssen die rein photochemischen Ursachen deutlich hervortreten, falls solche vorhanden sind.

Wichtig ist die Frage der Farbsummierung für die Assimilation und Lichttherapie, wo man es immer mit gleichzeitiger Wirkung verschiedener Farben von variabler Intensität im Sonnenlichte zu tun hat. Ähnlich steht es auch bei der Lichtwirkung auf das Auge und bei den photographischen Platten. Verhält sich die Farbsummenwirkung hier nicht additiv, wie man bisher gewöhnlich angenommen hat, so sind alle bisherigen Schlußfolgerungen zu revidieren. Dazu kommt noch die Möglichkeit der entgegengesetzten Wirkung der roten und ultraroten Strahlen gegenüber den ultravioletten. Bei den photographischen Platten ist diese Erscheinung unter dem Namen des Herscheleffektes bekannt. Bei den photographischen Platten hat in der letzten Zeit A. van Kreveld gefunden, daß zwischen 750 bis 350 mμ die Farbsummenwirkung sich streng additiv verhält. Dieses Resultat ist um so erstaunlicher, als es auch für verschieden sensibilisierte Platten gilt, wo doch verschiedene Streifen der photochemischen Absorption sich übereinander lagern. Für praktische Anwendungen der Platten zum Messen sind diese Resultate von großem Wert, müssen aber noch gründlich nachgeprüft werden, weil Toy, Slade und Higson wiederum andere Resultate erhalten haben. Cuzin hat gefunden, daß die Wirkung aller Strahlen der Hg-Lampe auf das Froschherz (Cœur de grenouille in situ) kleiner als die Summe der Wirkungen der einzelnen Strahlen ist.

Farbsummenwirkung.

Allmand u. Webb, Jour. Chem. Soc., London, 1511, 1531 (1929).
Allmand u. Young, Jour. Chem. Soc., London, 3079 (1931).
Andant u. Rousseau, C. R. Soc. Biolog. **96**, 613 (1927); C. R. **184**, 1553 (1927); **186**, 365 (1928).
Berthoud, Jour. chim. phys. **26**, 435 (1929); Helv. Ac. chim. **10**, 475 (1927).
Berthoud u. Beranek, Jour. chim. phys. **24**, 218 (1927).
Bhattacharya u. Dhar, Jour. Indian Chem. Soc. **6**, 452, 943 (1929); Zeit. anorg. Chem. **176**, 372 (1928).
J. Cuzin, Photosensibilisation, Diss. Paris (1931).
Kuhn, C. R. **177**, 956 (1923); Jour. chim. phys. **23**, 521 (1926).
G. Kornfeld, Phot. Ind. 671 (1928); Zeit. Elektrochem. **34**, 598 (1928).
A. van Kreveld, Physica (Haag) 1, 60 (1933); Z. wiss. Phot. **32**, 222 (1934).
Mukerji u. Dhar, Jour. phys. Chem. **33**, 850 (1929).
M. Padoa u. Mit., Gaz. chim. ital. **54**, 147 (1924); **55**, 87 (1925); **56**, 164, 375 (1926); **57**, 87 (1927); **58**, 3, 461, 647 (1928); Zeit. wiss. Photogr. **28**, 153 (1930); **32**, 185 (1933); Zeit. phys. Chem. **120**, 202 (1926).
J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **79**, 641 (1912); Photochem. Studien, Moskau (1912).
Slade u. Higson, Proc. Roy. Soc. **98**, 154 (1919).

C. Toy, Proc. Roy. Soc. **100**, 109 (1921).
Ch. Winther, Zeit. wiss. Photogr. **31**, 217, 251 (1933).
N. Vita, Gazetta chim. ital. **63**, 211, 223 (1933).

e. Periodische Lichtreaktionen.

Belichtet man eine Lösung von Chlor in reinem Tetrachlorkohlenstoff mit monochromatischem blauem ($\lambda = 436$ mμ) oder monochromatischem ultraviolettem Licht ($\lambda = 366$ mμ) der Uviollampe, so erhält man, wie Plotnikow (1917) nachgewiesen hat, eine lineare Abnahme der Chlorkonzentration. Das Chlor verbindet sich auf unbekannte Weise mit dem CCl_4. Läßt man dagegen alle Strahlen der Uviollampe einwirken, so erhält man ein periodisches Schwanken der Chlorkonzentration: sie nimmt ab, dann wieder zu, mitunter übersteigt sie die Anfangskonzentration; dann sinkt sie wieder, usw. Ob nun diese Konzentrationsschwankung unendlich lange dauern kann oder schließlich zu irgendeinem Gleichgewichtszustand führt, läßt sich aus diesen Versuchen nicht schließen. Eine Chlorlösung, die vorher etwa 5 Monate mit Sonnenlicht belichtet und danach allen Strahlen der Uviollampe ausgesetzt wurde, ergab ebenfalls einen periodischen Verlauf. Die Messungen dauerten ununterbrochen etwa 40 Stunden, doch war irgendein Hinstreben zum Endwerte nicht zu bemerken. Reines CCl_4 bildet im Licht auch freies Chlor. In den Tabellen 41 u. 42 sind die Versuchszahlen angeführt. In der Kurve 2 der Fig. 170 ist ein Fall graphisch dargestellt.

Tabelle 41.

$T = 7^0$. Die $CCl_4 + Cl_2$-Lösung wurde 5 Monate mit Sonnenlicht belichtet, danach mit Uviollicht.

Zeit in Min.	Cl-millinormal
0	11,88 +
150	11,40 —
330	11,75 +
610	10,05
840	9,31 —
1140	11,57 +
1470	10,79 —
1660	11,75 +
1800	11,05
1950	10,27 —

Tabelle 42.

$T = 7^0$. Frisch hergestellte Lösung von Cl_2 in CCl_4.

Zeit in Min.	Cl-millinormal
0	11,87 +
60	10,66
185	9,80 —
420	9,80
600	10,15
900	10,66 +
1260	10,15
1500	10,06 —
1680	10,15 +
1920	9,46 —

+ bedeutet die Maxima-, — die Minima-Stellen der Wellenkurve.

Diese Vorgänge sind vollständig nicht reproduzierbar, aber irgendwelche charakteristisch-katalytischen Einflüsse konnten bisher nicht erfaßt werden. Diese periodisch-photochemischen Erscheinungen haben mit den bisher bekannten und auch als periodisch bezeichneten Vorgän-

gen, wie der periodisch schwankenden Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an der Quecksilberoberfläche, von Chrom in Säuren, Polarisationserscheinungen usw., die von R. Kremann ausführlich beschrieben worden sind, nichts gemeinsam, denn die letzteren sind eigentlich keine periodischen Vorgänge im wahren Sinne des Wortes, bei denen ein periodisches Verschwinden und Regenerieren der Reaktionskomponenten, also ein periodisch schwankender Gleichgewichtszustand angenommen wird, sondern es sind einseitig verlaufende irreversible Vorgänge, die fortwährend unterbrochen werden, und dieses Unterbrechen findet mitunter periodisch statt. So erfolgt z. B. bei der H_2O_2-Zersetzung keine Regenerierung des Wasserstoffperoxyds aus H_2O und O, sondern die Zersetzung wird einfach infolge des Versagens der katalytischen Wirkung der Hg-Oberfläche unterbrochen und dann wieder fortgesetzt. Auf Grund seiner interessanten theoretischen Betrachtungen kommt A. Skrabal zu dem Schluß, daß eine Existenz periodischer chemischer Reaktionen auch im homogenen System möglich ist. Ein periodisches Schwanken verschieden großer Wasser-Alkohol-Molekularkomplexe um eine Gleichgewichtslage wurde von Plotnikow, Nishigishi und Šplait festgestellt und untersucht. Falls sich nachweisen läßt, daß diese Schwankungen unter dem Lichteinfluß stattfinden, so gehören sie zu dieser Klasse der Erscheinungen. Es entsteht nun die Frage, ob wir es in unserem Falle mit einem unendlich lang dauernden, periodisch schwankenden, photochemischen Gleichgewicht zu tun haben, oder ob diese Erscheinung als eine Folge komplizierter, zu verschiedenen Zeiten auftretender, katalytischer Einflüsse zu betrachten ist.

Ehe wir zur näheren Besprechung dieser Prozesse übergehen, wollen wir noch einige andere bekannte Fälle hier beschreiben. Koningsberger hat mit feinen physikalischen Methoden die Geschwindigkeit des Wachstums der Pflanzen im Licht und im Dunkeln quantitativ untersucht und dabei die früher von Blaauw (aus Haarlem) beobachtete Erscheinung des periodischen Wachstums der Pflanzen bestätigt. Es wurde bei konstantem, monochromatischem Lichte und konstanter Temperatur gearbeitet. Das Wachstum beträgt etwa 10 bis 20 μ/Min. Das Interessanteste ist dabei, daß er bei monochromatischem Licht keine Perioden bekommt, sondern nur bei gleichzeitiger Einwirkung zweier oder mehrerer Lichtwellen oder beim Belichten mit weißem Licht. In der Fig. 170 ist eine solche Kurve 1 für das weiße Licht wiedergegeben. Neuerdings haben van Dillewijn, Oberbeek, Nuernbergk, Went diese Befunde bestätigt. Es bildet sich ein Wuchsstoff »Auxin«, der in drei Formen existiert, und der das Wachstum reguliert. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß das Pflanzenwachstum in seinem Primärstadium ein photochemischer

Vorgang sein muß, so müssen wir auch ähnliche Erscheinungen wie bei reinen photochemischen Reaktionen beobachten und ihnen dann auch eine photochemische Erklärung geben können.

Weiter haben Predvoditeleff und Netschajewa das Ausbleichen der Farbstoffe bei geringen Farbstoffkonzentrationen untersucht und gefunden, daß die Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens von der Konzentration des Farbstoffes und des Kollodiums abhängt, indem sie sich periodisch mit der Konzentration des Farbstoffes ändert. Diese Periodizität hört aber von bestimmten Kollodiumkonzentrationen an auf. In der Fig. 170, Kurve 3, ist eine solche Kurve als Beispiel angeführt.

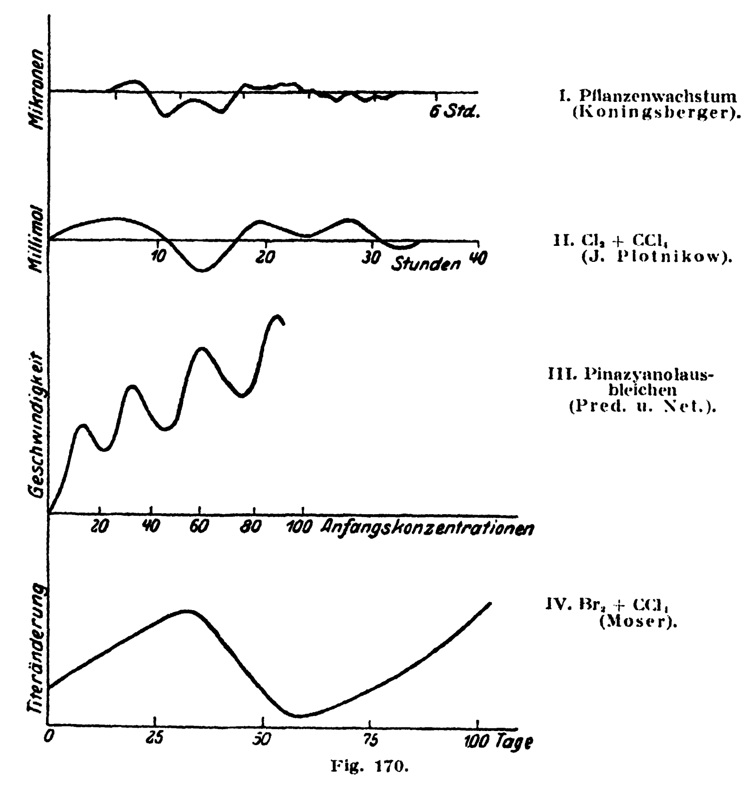


Fig. 170.

Rousseau hat in der letzten Zeit auch eine merkwürdige Erscheinung beobachtet, die noch einer weiteren Untersuchung und Klärung bedarf. Er hat nämlich beobachtet, daß eine Formalinlösung, die etwas phosphorigsaures Kalzium und Ammoniumnitrat enthält und mit einer dünnen Schicht von Olivenöl bedeckt ist, bei Belichtung mit

Quarzlampenlicht eine periodische Änderung ihrer Konzentration von sinusartigem Charakter erfährt.

Beim menschlichen Körper könnten derartige periodische Erscheinungen bei der Erythembildung und beim Ausbleichen des Sehpurpurs im Auge vorkommen, und es wäre erwünscht, daß man diesen Erscheinungen mehr Aufmerksamkeit schenkt.

So hat z. B. Miescher bei dem Röntgenerythem gefunden, daß die Rötung einen Wellengang mit der Zeit ergibt. Der Wellencharakter ändert sich mit der Stärke der Bestrahlungsintensität.

Schwarz mit Stock und Groß haben die Abspaltung von Br_2 und Cl_2 bei bindemittelfreien AgBr und AgCl in verschiedenem Alter zeitlich bis 2000 Stunden untersucht und dabei einen periodischen Charakter der Halogenabspaltung konstatiert. Scheinbar ändert sich die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze periodisch infolge irgendwelcher molekularer, uns unbekannter Veränderungen. Als ein Beispiel seien die Versuchsresultate für AgCl wiedergegeben:

Tabelle 43.

Alter in Std.	3	4	7	16	24	35	48	72	150	240	480	1700	2000
mg Cl bei 45 Min. Bel.	0.08	0.14	0.27	0.39	0.51	0.54	0.58 *	0.55	0.35	0.50	0.90	0.99	1.10 *
							Erst. Max.						Zw. Max.

Weiter hat Karschulin gefunden, daß, wenn man den Paramäcien und Meerschweinchen Rose Bengale gibt oder injiziert, der Grad der schädlichen Wirkung auf diese Organismen von einer bestimmten Konzentration an im Streifen der photochemischen Absorption 615—520 (Max) — 380 mμ periodisch schwankt; bei stärkerer Konzentration erfolgt die tödliche Wirkung.

Wird eine sorgfältig filtrierte Eiweißlösung von etwa 0,1 bis 1 promille in Elektrolytwasser unter dem Ultramikroskop beobachtet und mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so beobachtet man nach Dessauer folgende merkwürdige Erscheinung. Die Zahl der beweglichen Teilchen steigt rasch, erreicht ein Maximum, sinkt bis zu einem Minimum, steigt und sinkt wieder usw.; der Vorgang dauert so lange, wie die Bestrahlung stattfindet. Diese Erscheinung wird durch Strahlen verschiedenster Art hervorgerufen. Ähnliches haben auch Nakashima, Gentner und Schwerin gefunden.

Rajewsky hat weiter gefunden, daß bei Bestrahlung von Eiweiß mit Ultraviolett-, Röntgen- und Kathodenstrahlen die Zahl der gebildeten kolloidalen Teilchen, die man ultramikroskopisch zählt, sich periodisch ändert, d. h. wächst, sinkt, wieder wächst usw. Bei den

Röntgenstrahlen ist dieser Prozeß sehr temperaturabhängig, dagegen bei der Ultraviolettbestrahlung fast gar nicht.

Belichtet man Tabakfasern in dem Rotationsapparat von Plotnikow und bestimmt den Nikotingehalt nach bestimmten Zeitintervallen, so findet man nach Plotnikow und Weber ein periodisches Schwanken des Nikotingehaltes (s. dar. S. 824).

Die frappante Ähnlichkeit aller dieser beobachteten Erscheinungen, deren Existenz man nicht voraussagen konnte, muß eine tiefere innere Ursache in den besonderen, uns noch unbekannten Eigenschaften der photochemischen Reaktionen haben. Was für Ursachen könnten das sein? Hier können zwei Möglichkeiten in Frage kommen. Erstens, daß dies im Wesen der Lichtreaktionen, als stationärer Vorgänge, selbst liegt; zweitens, daß diese Erscheinungen als Resultat einer Reihe katalytischer Einflüsse und Nebenreaktionen, die zu verschiedenen Zeiten zur Wirkung kommen, aufzufassen sind. Bei der ersten Möglichkeit müßte der periodische Zustand so lange dauern, wie der Lichtstrom andauert. Solche Fälle sind noch nicht untersucht worden. Bei der zweiten muß nach einer bestimmten Zeit die Periodizität aufhören; sie muß weiter von verschiedenen chemischen und photochemischen Faktoren, wie Medium, katalytischen Zusätzen und Neubildungen, Temperatur, Konzentration, Verschiedenheit der Strahlen usw., sehr stark abhängig sein. Unwillkürlich drängt sich auch ein anderer Gedanke auf: stehen diese Erscheinungen mit den im vorigen Kapitel beschriebenen Farbsummenwirkungen in irgendwelcher Beziehung?

Gehen wir jetzt zu der Besprechung der oben angeführten Fälle über.

Beginnen wir mit der Arbeit von Koningsberger u. a. (S. 293). Es müssen in der Pflanze ein oder mehrere Faktoren vorhanden sein, die bei Strahleneinwirkung entweder periodisch auftreten und verschwinden oder unter der Einwirkung verschiedener Wellenlängen zu verschiedenen Zeiten auftreten und auf diese Weise das periodische Wachstum, d. h. das intermittierend verlaufende Anhäufen der chemischen Stoffe, der Wuchsstoffe, verursachen. Wir können darüber aber keine weiteren Vermutungen aussprechen, weil die photochemische Seite dieser Frage von Koningsberger u. a. gar nicht berührt worden ist, und es ist nur zu wünschen, daß die Botaniker dieser Seite der Pflanzenphysiologie mehr Interesse widmen möchten.

Die Untersuchung der Chloreinwirkung auf CCl_4 (S. 292) besteht aus zwei Versuchsreihen. Rein qualitative Versuche im Sonnenlicht, die vier Monate ununterbrochen dauerten, ergaben das Resultat, daß das Sonnenlicht aus reinem CCl_4 freies Chlor zu entwickeln imstande ist. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß in CCl_4 auch Moleküle C_2Cl_8, wenn auch in geringer Zahl, vorhanden sind, und daß diese

in $C_2Cl_6 + Cl_2$ zerfallen. Ob die entgegengesetzte Vereinigung im Lichte zu CCl_4 wieder stattfindet, darüber sind aus Mangel an Zeit keine Versuche gemacht worden. Bei Zugabe von Chlor oder beim Abfiltrieren der ultravioletten und violetten Strahlen war die Chlorbildung bedeutend geringer. Bei manchen Versuchen wurde auch eine Chlorabnahme, d. h. eine Chloraddition festgestellt. Da die Versuche unterbrochen werden mußten, wurde die Zeitabhängigkeit nicht näher verfolgt; deshalb sind die Versuche nicht ausreichend. Die zweite quantitative Versuchsreihe, die unter allen Vorsichtsmaßregeln, wie konstantem, monochromatischem Licht, konstanter Temperatur, viereckigem Reaktionsgefäß usw. ausgeführt wurde, und bei der die Versuche ununterbrochen 40 Stunden dauerten, ergab bei Einwirkung aller Strahlen der Uviollampe einen periodischen Verlauf der Konzentrationsänderung von Chlor, der aber nicht reproduzierbar war. Es fragt sich, ob die Periodizität als Folge der eben angedeuteten zwei entgegengesetzten Prozesse aufzufassen ist oder als Folge vorhandener katalytischer Verunreinigungen, die durch chemische Reinigung schwer zu entfernen sind (chemisch rein heißt noch nicht katalytisch rein), und die bei verschiedenen Wellenlängen und zu verschiedenen Zeiten uns noch unbekannte Prozesse hervorrufen, oder ob es etwa nur chemische Verunreinigungen sind, die eine Überlagerung anderer Reaktionen herbeiführen. Bei Entfernung dieser Verunreinigungen müßte dann die Periodizität ganz aufhören. Manche Autoren, wie Grüss, Benrath und Hertel, meinten, auf Grund ihrer rein qualitativen Versuche der letzteren Auffassung sich anschließen zu sollen. Aber ihre Versuche sind nicht überzeugend, weil sie nur die kurze Zeit von einigen Stunden dauerten, und weil auf die Zusammensetzung des Lichtes, seine Intensität, seine Monochromasie, auf die Temperaturkonstanz usw. gar nicht geachtet wurde; bei Grüss wurde auch mit zu starkem Titer titriert, der diese feinen Konzentrationsschwankungen gar nicht fassen konnte. Die genannten Autoren haben sich auch keine Mühe gegeben, sich in diese Erscheinung weiter zu vertiefen und sie allseitig quantitativ zu erforschen, was sie aber nicht gehindert hat, den kühnen Schluß zu ziehen, daß die periodischen Erscheinungen überhaupt nicht existieren.

Die Versuche dieser Autoren könnten eher als Beweis für die zweite These des Verfassers dienen, nämlich, daß es sich bei diesen Erscheinungen um Überlagerung verschiedener katalytischer Prozesse handelt. Betrachtet man die Versuche von Benrath und Hertel näher (in Form von Diagrammen), so erkennt man deutlich die Neigung zu einer Periode, im Versuch IV sogar eine klar ausgeprägte Periode (s. die Figur 171, in der als Ordinaten die Differenzen der Chlorkonzentration in Millimolen, als Abszissen die Zeit in Stunden angegeben

sind). Falls die Versuche sich, ähnlich wie bei den oben angeführten Untersuchungen, über mindestens 40 Stunden erstreckt hätten, würde die Periodizität noch deutlicher zum Ausdruck gekommen sein. Bei den

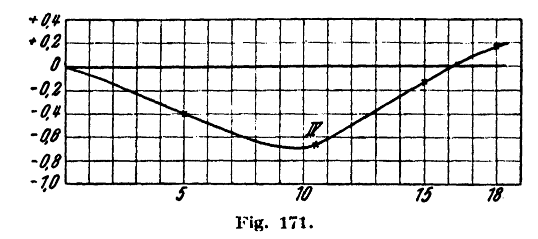


Fig. 171.

letzten zwei Versuchsreihen haben die Autoren eine lineare Zunahme der Chlorkonzentration festgestellt; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei monatelanger Belichtung sich auch eine Periodizität ergeben hätte. Als eine Unterstützung der Anschauungen des Verfassers kann die Arbeit von Brüll angesehen werden, in der gezeigt wird, daß auch ganz reines CCl_4 kein stabiles Gebilde ist, sondern ständig sein Volumen und andere Eigenschaften ändert, und daß diese Prozesse von der Vorgeschichte, Erwärmung und anderen Faktoren abhängen. Es scheinen zwei Modifikationen vorzuliegen. Bei einigen Wellenlängen geht die Zerfallsreaktion $2\,CCl_4 \rightleftarrows C_2Cl_8 \rightleftarrows C_2Cl_6 + Cl_2$ vor sich; bei anderen geht sie wieder zurück. Chlor scheint bei diesen Prozessen noch als Sensibilisator zu wirken.

Zu gleicher Zeit sei hier noch auf eine Beobachtung von Moser aufmerksam gemacht, die auch unzweideutig die Existenz der periodischen Erscheinungen beweist. Er hat nämlich das gut gereinigte CCl_4 mit darin gelöstem Brom 3,5 Monate lang belichtet und eine periodische Schwankung der Bromkonzentration gefunden. Die Resultate sind in der Fig. 170, Kurve 4, wiedergegeben. Weder Moser noch jemand anderer hat diese Messung in ihrer Bedeutung als eine Neuerscheinung erkannt. Somit kommen wir zu dem Schluß, daß diese Versuche mit Chlor- und Bromlösungen in Tetrachlorkohlenstoff nur die Existenz der periodischen Erscheinungen unzweideutig bewiesen, aber ebensowenig wie die botanischen Versuche eine Deutung ihres inneren Mechanismus gegeben haben.

Gehen wir jetzt zu der Erscheinung des Farbausbleichens über, das von Predvoditeleff und Netschajewa zwar quantitativ, aber rein physikalisch untersucht worden ist. Im Teil IV (S. 832) ist auf die Kompliziertheit des Farbausbleichens hingewiesen und besonders der Einfluß des Kollodiums als Medium und Nitroverbindung betont. In der Arbeit von Predvoditeleff und Netschajewa tritt dieser Einfluß deutlich zutage, indem nur bei bestimmten

Kollodiumkonzentrationen das periodische Schwanken der Geschwindigkeit auftritt. Es wäre erwünscht, daß diese Reaktion gründlich chemisch und photochemisch untersucht und die Periodizitätsschwankung mit der Zeit verfolgt wird. Bei derartigen Systemen dünner Lamellen wäre es auch leichter, die Frage zu prüfen, ob die Periodizität endlich oder unendlich lange andauert. Ebenso wäre es erwünscht, diese Reaktion auch in anderen Medien wie Gelatine, Agar-Agar, Celluloid, Glycerin, Siliciumgallerte usw. und den Einfluß verschiedener Katalysatoren wie Thiosinamin, Anethol usw. auf diese Erscheinung zu studieren. Bis dahin sind alle theoretischen Spekulationen, besonders rein physikalischer Art, ziemlich zwecklos.

Von Rayleigh wurde beobachtet, daß die Oxydation von Phosphor von periodischem Aufleuchten begleitet wird. Waran hat diese Erscheinung näher untersucht und gefunden, daß sie nur in Anwesenheit von O_2 stattfindet; die Feuchtigkeit ist ohne Einfluß. Die Perioden schwanken von 10—20 Sekunden bis 10—15 Minuten. Ob dies eine wirkliche Periodizität ist oder nur eine periodische Unterbrechung der irreversibel verlaufenden Oxydation, die mit Leuchten verbunden ist, wurde nicht untersucht.

Periodische Lichtreaktionen.

A. Benrath u. Hertel, Zeit. wiss. Photogr. **23**, 30 (1924).
Blaauw, »Licht und Wachstum«, I u. II (1914—15), Jena.
W. Brüll, Zeit. Elektrochem. **38**, 601 (1932).
H. de Buy u. E. Nuernbergk, Akad. Amst. **32**, Nr. 6 (1929).
F. Dessauer, Forschungen u. Fortschritte, **6**, 421 (1930).
C. van Dillewijn, »Lichtwachstum von Avena«, Diss. Amst. (1927).
Gentner u. Schwerin, Bioch. Zeit. **227**, 280 (1930).
Grüss, Zeit. Elektrochem. **29**, 144 (1923).
M. Karschulin, Bioch. Zeit. **213**, 202 (1929) (mit Lit.).
Koningsberger, »Tropismus und Wachstum«, Utrecht (1922) (mit Lit.).
R. Kremann, »Period. Erschein.«, Samml. chem. Vortr., Stuttgart (1913).
G. Miescher, Arch. Dermatol. **148**, 540 (1925); Strahlentherapie, **16**, 335 (1924).
H. Moser, »Addit. von Brom«, Diss. Würzburg (1908); s. H. Bauer, Chem. Ztg. **30**, 192 (1906).
J. Nakashima, Strahlentherapie, **29**, 1 (1927).
E. Nuernbergk, Bot. Abhandl. Heft 12 (1927).
J. van Oberbeek, Akad. Amst. 1325 (1932). »Wuchsstoff etc.«, Diss. Amst. (1933).
J. Plotnikow, »Period. Lichtreaktionen«, Petersburg. Akad. S. 819 (1917); Zeit. wiss. Photogr. **19**, 22 (1919); **23**, 79 (1924); Zeit. Phys. **32**, 943 (1925).
J. Plotnikow u. Nishigishi, Phys. Zeit. **32**, 434 (1931).
J. Plotnikow u. K. Weber, Chem. Ztg. **55**, 230 (1931).
Predvoditeleff u. Netschajeva, Zeit. Phys. **32**, 226 (1925).
B. Rajewsky, Bioch. Zeit. **227**, 272 (1930).
Rousseau, C. R. II. 219 (1927).
R. Schwarz u. Stock, Zeit. anorg. Chem. **129**, 41 (1923).
R. Schwarz u. P. Groß, Zeit. anorg. Chem. **133**, 389 (1924).

A. Skrabal, Zeit. phys. Chem. 6, 382 (1930).
L. Šplait, Acta Physica Polonica II, 459 (1933—34).
F. Went, »Wuchsstoff und Wachstum«, Diss. Amst. (1928); Biolog. Review X, 187 (1935) (mit Lit.).

f. Über die verzögernde Wirkung des Lichtes.

In der älteren Literatur finden sich einige wenige Angaben darüber, daß verschieden gefärbtes Licht auch verschiedene Wirkungen ausüben kann, indem manche Strahlen die Reaktion beschleunigen, andere sie verzögern. So hat z. B. Chastaing im Jahre 1877 bei einer Reihe von Oxydationen durch Sauerstoff (Sulfide, CuCl, Pyrogallol) eine verzögernde Wirkung der ultravioletten Strahlen beobachtet.

Eingehender haben sich mit dieser Frage M. Trautz und Thomas[1]) beschäftigt. Die beiden Forscher untersuchten den Einfluß der roten und violetten Strahlen auf eine Reihe von Oxydationserscheinungen. Die Versuchsanordnung war sehr einfach, indem das Reaktionsgefäß in eine gefärbte Lösung eingetaucht und dem Lichte ausgesetzt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach der Sauerstoffvolumabnahme gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 44 zusammengestellt.

Tabelle 44.

Reaktionsgemisch	im Dunkeln	rotes Licht (Rubinglaszylinder mit $Na_2Cr_2O_7$)	violettes Licht (Methylviolettlösung)
1. $Na_2S + O_2$ (farblos)	239	beschleun. 302	verzögernd 160
2. Cu_2Cl_2 in ammoniakalischer Lös. $+ O_2$	254	„ 270	„ 190
3. Cu_2Cl_2 in HCl-Lös. $+ O_2$ ...	211	„ 164	„ 59
4. Pyrogallol in alkalischer Lös. $+ O_2$	23	„ 194	„ 27
5. Pyrogallol $+ O_2$	70	„ 77,5	„ 55
6. Benzaldehyd $+ O_2$ (farblos)	20	verzögernd 15	beschleun. 350
7. H_2O_2-Zerfall (farblos)	62	„ 57	„ 149

Der Temperaturkoeffizient für Pyrogallol ist etwa 2,4, für Na_2S 3,5 im roten Lichte. Der große Wert des Temperaturkoeffizienten ist dadurch zu erklären, daß die Dunkelreaktion überwiegt und von der Gesamtreaktion nicht abgezogen worden ist. Was die verzögernde Wirkung anbetrifft, so kann man annehmen, daß positive Katalysatoren durch das Licht vernichtet werden und dadurch den Dunkelprozeß schwächen (Plotnikow).

[1]) M. Trautz u. Thomas, Phys. Zeitschr. 7, 899 (1906); Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 550 (1907); Zeitschr. f. wiss. Photog. 4, 352 (1906).

Die Reaktionen 1, 3, 6 ergeben außerdem die Nachwirkungserscheinung.

Auch vom rein theoretischen Standpunkte ist eine verzögernde Wirkung des Lichtes eine Unmöglichkeit. Denn reine Lichtreaktionen finden nur solange statt, wie das Licht einwirkt. In Abwesenheit des Lichtes ist die Geschwindigkeit gleich Null. Negativ kann sie nicht sein. Darum kann das Licht nur eine positive Wirkung ausüben. Ist aber die reine Lichtreaktion mit irgendwelchen komplizierten Dunkelvorgängen verbunden oder wird sie von verschiedenen Katalysatoren beeinflußt, so kann unter Umständen das Licht den Verlauf des gesamten Vorganges abschwächen, indem es den Dunkelprozeß, z. B. durch Zerstörung der positiven Katalysatoren, beeinträchtigt.

Die Versuche von Allmand und Maddison[1]), mit denselben Reaktionen angestellt, haben keine Verzögerung ergeben. Somit hat die Meinung des Verfassers, die schon im Jahre 1920 ausgesprochen wurde, ihre Bestätigung gefunden. Im Jahre 1934 sprachen Trautz und Haas[2]) bescheiden den Wunsch aus, es möchte wenn auch nur eine Reaktion gefunden werden, wo die Verzögerung experimentell sicher nachweisbar ist. Sie meinen das bei Benzaldehydoxydation bei 874 und 713 mμ konstatiert zu haben.

g. Photochemische Wirkung des polarisierten Lichtes.

Alkalische Kupferrazematlösungen ergeben für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht von 400 bis 300 mμ keinen Unterschied in der Lichtabsorption; die Versuche von Cotton, die genannten asymmetrischen Stoffe durch zirkular polarisiertes Licht photochemisch zu zerlegen, fielen negativ aus (C. r. I, 1082, 1909). Das Nitrosit von Caryophyllen scheidet beim Belichten in Benzollösung mit gelbem oder rotem Licht N_2 aus (Kremers und Schreiner, Ph. Arch. 2, 287, 1892). Der rechtspolarisierte Strahl wird stärker absorbiert als der andere; jedoch konnte Mitchell keinen Unterschied in der Wirkung beider Strahlen feststellen. Das blaue Nitrosit des Humulens (Chapman, J. Ch. Soc. 67, 780, 1895), 7%-ig in Buttersäureäthylester gelöst und 36 Stunden mit linkszirkular polarisiertem Licht belichtet, ergab eine Rechtsdrehung von 21° für die grüne Hg-Linie; nach 68 Stunden ging die Drehung wieder auf Null zurück (Mitchell, J. Ch. Soc. 1829, 1930). Semmens (J. Soc. Ch. Ind. 42, 954, 1923) fand, daß die Hydrolyse der Stärkekörner in polarisiertem Licht viel schneller verläuft. Diese Reaktion wurde weiter von Baly und Semmens (Nature 5, 817, 1925; Proc. R. Soc. 97, 250, 1924; Jones,

[1]) Allmand u. Maddison, Journ. Chem. Soc. S. 650 (1927).
[2]) M. Trautz u. H. E. Haas, Zeitschr. f. wiss. Phot. 33, 81, 129 (1934).

Ann. Bot. *39*, 651, 1925) untersucht. Bhatnagar und Lal (Nature 1896, 1925) haben positive Resultate bei manchen Bazillen erhalten. Bhatnagar, Anand und Gupta (Indian J. Ch. S. *5*, 49, 1928; Nature *117*, 302; *118*, 11, 1926) haben bei der Einwirkung des polarisierten Lichtes auf die Edersche Lösung, HNO_2, O-Nitrobenzaldehyd, H_2O_2 keine Sonderwirkungen erhalten. Bei Einwirkung von H_2O auf K- oder Na-Amalgam war die Entwicklung von H_2 bei Belichtung mit polarisiertem Licht stärker (Anand und Bhatnagar, Z. ph. Ch. *131*, 132, 1928); dies könnte man mit der von Elster und Geitel (W. Ann. *52*, 540, 1894) beobachteten verstärkten lichtelektrischen Wirkung in Verbindung bringen. Ein Unterschied der Wirkung konnte auch bei der Reaktion Br_2 + Weinsäure beobachtet werden (Ghosh und Mukerji, Indian J. Ch. S. *2*, 165, 1925). Mit diesem Problem haben sich noch folgende Forscher beschäftigt: Guye u. Drouginine (J. chim. ph. *7*, 96, 1909); Henle u. Haakh (B. B. *41*, 4261, 1908); Cherbouliers (Arch. de Sci. ph. nat. Gen. *17*, 159, 1925); Freundler (Ber. Ber. *42*, 233, 1909); Bredig, (Z. ang. Ch. *36*, 456, 1923); Kuhn u. Braun (Naturw. *17*, 227, 1929; Ch. Ztg. *58*, 452, 1934).

Das ganze Problem läuft schließlich darauf hinaus, einerseits die Entstehung der optisch aktiven Substanzen in der Natur zu erklären, und andererseits solche künstlich im Laboratorium herzustellen. Beide Aufgaben sind noch ungelöst.

h. Geschichtliches.

In der älteren Literatur finden wir einzelne Versuche über die mathematische Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse; aber eine folgerichtige Durchführung irgendeines Grundprinzips oder eine allgemeine mathematische Theorie der Lichtreaktionen fehlte bis in die letzte Zeit, und das Ziel dieses dritten Teiles ist, diese Lücke nach Möglichkeit auszufüllen.

Bis 1905 herrschte allgemein die Meinung, daß die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage gehorchen, und die wenigen Versuche der mathematischen Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse basierten auf dieser Annahme. Der Unterschied zwischen den Dunkel- und Lichtreaktionen sollte darin liegen, daß bei den Lichtreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sich proportional der Lichtintensität ändert.

Die ältere Untersuchung von Wittwer (1853) über Chlorwasserzersetzung schien diese Meinung zu bestätigen, sie wurde auch von Nernst akzeptiert und ist als die Wittwer-Nernstsche Auffassung bekannt geworden.

Meyer Wildermann (1903) stellte zuerst klar die Frage, ob die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze oder einem anderen, dem

Faradayschen Gesetz für die Elektrolyse analogen, unterworfen sind. Er kam zu dem Schluß, daß die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Ähnliches fanden auch andere Autoren.

Traten dann und wann Abweichungen ein, so wurde ihnen wenig Beachtung geschenkt. Ebensowenig wurde der Widerspruch, daß die Lichtreaktionen, die, ihrem inneren Wesen nach, als stationäre Vorgänge von den Dunkelreaktionen grundverschieden sind, demselben Massenwirkungsgesetze wie die Dunkelreaktionen folgen sollten, beachtet.

E. Becquerel erhielt für die Edersche Lösung die Formel einer monomolekularen Reaktion

$$p = c(1 - e^{-at})$$

wo p die Menge des abgeschiedenen Kalomels ist.

Malagutti entdeckte bei den photographischen Platten (1839), Bunsen und Roscoe (1855) bei der $H_2 + Cl_2$-Reaktion das Lichtsummengesetz, d. h., daß die Umsetzung proportional dem Produkt aus Lichtintensität und Zeit (Jt) verläuft. Dieses Gesetz ist, wie wir weiter unten sehen werden, ein Spezialfall des Grotthuss-van t'Hoffschen photochemischen Absorptionsgesetzes. Kröncke hat die Wirkung dieses Gesetzes bei photographischen Platten auch für die Röntgenstrahlen bewiesen (1914).

O. Gros (1901) behandelte die Oxydation der Leukobasen durch den Sauerstoff der Luft im Licht mathematisch. Er nimmt an, daß die Änderung der Sauerstoffkonzentration du, für gleiche Zeiten in einer dünnen Schicht dx, der Lichtintensität I_x und einer Potenz der Farbstoffkonzentration C^n proportional ist. Demzufolge setzt er

$$du = KC^n I_x dx.$$

Die Lichtintensität an der Stelle x ist nach dem Beerschen Gesetz $I_x = I_0 e^{-iCx} = I_0 m^{Cx}$, wobei $m = e^{-i}$ ist.

Die erste Gleichung lautet daher:

$$du = KC^n I_0 \cdot m^{Cx} dx.$$

Daraus folgt:

$$u = KC^n \frac{I_0 m^{Cx}}{C \log m} + \text{Konst.},$$

wo log den log. nat. bedeutet.

Diese Gleichung ergab keine Übereinstimmung mit den Versuchen, was auch nicht verwunderlich ist, denn bei ihrer Herleitung wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den beiden Reaktionskomponenten, dem Sauerstoff und dem Farbstoff, der autokatalytische Charakter der Reaktion und das Grotthussche Absorptionsgesetz nicht berücksichtigt. Die Arbeit von O. Gros gab den Anstoß zu

weiteren Untersuchungen in dieser Richtung für Goldberg, Luther und Weigert und andere.

Im Jahre 1904 sprach van't Hoff in Berlin klar den Gedanken aus, daß die photochemischen Reaktionen durch die von ihnen absorbierte Lichtmenge und nicht durch die Intensität reguliert werden. Luther und Weigert (1905), angeregt durch diesen Gedanken van't Hoffs, haben ihre Versuchsergebnisse über die umkehrbare Umwandlung des Anthrazens in Dianthrazen im Licht von diesem Standpunkte aus mathematisch bearbeitet. Zugleich leiteten sie auch Gleichungen, denen das Massenwirkungsgesetz zugrunde lag, ab. Eine befriedigende Übereinstimmung der Theorie mit den Versuchsergebnissen haben sie in beiden Fällen nicht erhalten, was durch die besondere Kompliziertheit des Vorgangs und ungenügende Versuchstechnik zu erklären ist. (Vgl. A. Byk.)

Diese Untersuchung hat auf die Photochemiker in dem Sinne einen positiven Einfluß ausgeübt, daß nun die Bedeutung dieses Problems in seiner ganzen Größe zutage trat, und daß die energetische und mathematische Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse unter Zugrundelegung des photochemischen Absorptionsgesetzes immer mehr in Angriff genommen wurde.

Als einen weiteren Schritt vorwärts ist die Untersuchung von Goldberg (1906) über die Chininoxydation durch Chromsäure im Lichte zu bezeichnen. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung schreibt er auf folgende Weise:

$$-\frac{dM}{dt} = k\frac{dL}{dt},$$

wo M die Menge des in die Reaktion eintretenden Stoffes und L die absorbierte Lichtmenge bedeuten. Die in der Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge ist nach ihm gleich:

$$\frac{dL}{dt} = s(J_0 - J_l),$$

wo s die belichtete Oberfläche des Reaktionsgemisches, J_0 und J_l das auffallende und das nach dem Durchgang durch die Schichtdicke l aus dem Reaktionsgemische austretende Licht bedeuten.

Bezeichnet weiter V das Volum und C die Konzentration der aktiven Reaktionskomponente zur Zeit t, so ist

$$dM = VdC.$$

Nach dem Beerschen Absorptionsgesetze ist ferner

$$J_l = J_0 e^{-iCl} = J_0 m^{Cl},$$

wo $m = e^{-i}$ nach Luther die molare Transparenz bedeutet. Setzen wir alles in die ursprüngliche Gleichung ein, so wird

$$-\frac{dC}{dt} = k\frac{J_0 s}{V}(1 - m^{Cl}).$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$\frac{m^{-Cl} - 1}{m^{-C_0 l} - 1} = m^{\frac{kJ_0 lst}{V}}$$

Diese Formel stellt einen weiteren Schritt vorwärts dar. Sie ergibt uns einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des reagierenden Körpers, den Faktoren der Lichtabsorption J, s, m und der Zeit.

Bei näherer Betrachtung dieser Gleichung treten manche Unklarheiten hervor. Es ist stillschweigend die Annahme gemacht worden, daß wir es mit Reaktionsgefäßen zu tun haben, bei denen die einfache Beziehung $sl = V$ besteht, und bei denen die Lichtintensität auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig verteilt ist, und daß das Beersche Gesetz verwendet werden kann. Für zylindrische Gefäße, die bei den Versuchen meist benutzt werden, ist der Strahlenweg aber ganz anders, und die Ableitung muß geändert werden. Zweitens haben wir bei dieser Reaktion zwei Reaktionskomponenten: Chinin und Chromsäure. Goldberg nimmt an, daß hier die Chromsäure als aktive und Chinin als photochemisch inaktive Komponente auftreten. Das hätte auch in der Formel Ausdruck finden müssen, was aber nicht der Fall ist. Drittens sind viele Gründe dafür vorhanden, daß das Chinin auch lichtempfindlich ist; dann müßte aber die Gleichung eine ganz andere Form erhalten. Die Versuchsergebnisse von Goldberg stimmten mit der abgeleiteten Formel nicht vollständig überein.

Im Jahre 1907 erschien die Arbeit von Lasareff, in der zum ersten Male das photochemische Absorptionsgesetz direkt geprüft und voll bestätigt wurde. Das war der Wendepunkt für die weitere Entwicklung dieser Frage. Von nun an hatte man die feste Grundlage zum systematischen Aufbau des Gebietes auf der Basis des Gesetzes von Grotthuss-van't Hoff, dessen Nachprüfung auf indirektem Wege durch Plotnikow (seit 1912) und andere geschah. 1915 hat der Verfasser die erste systematische Bearbeitung der Kinetik und Gleichgewichte in mathematischer Form auf dieser Basis veröffentlicht, die auch in diesem Buche mit geringen Veränderungen aufgenommen worden ist. Die Notwendigkeit des additiven Verhaltens gleichzeitig verlaufender Licht- und Dunkelreaktionen wurde vom Verfasser schon im Jahre 1906 klar ausgesprochen, 1910 wurde in seiner ersten Photochemie die Klassifikation der photochemischen Grundgesetze gegeben. 1912 erschien die erste »Photochemische Versuchstechnik« des Verfassers mit zahlreichen Neukonstruktionen der photochemischen Apparate.

Das Licht stellt uns einen Strom von elektromagnetischen Wellen dar. Nernst und Roloff haben den Gedanken ausgesprochen, daß die photochemischen Eigenschaften aus diesem Grunde elektrochemischen bzw. magnetochemischen Charakter tragen müssen. Da wir über

die chemische Wirkung des Magnetismus nichts wissen, so ist wohl anzunehmen, daß der elektrische Vektor des Lichtes für die photochemische Wirkung maßgebend ist. O. Wiener hat das durch seine sinnreichen Versuche auch bewiesen, indem er in einer photographischen Schicht stehende Lichtwellen feststellte, wobei die Silberausscheidung nur in den Bäuchen der Wellen erfolgt. Wilder D. Bancroft arbeitete eine Theorie aus, nach der die photochemischen Vorgänge elektrolytischer Natur sind.

Die Versuche verschiedener Forscher, ihre experimentellen Ergebnisse mathematisch zu bearbeiten, ergaben meist nichts Neues (Tian, Henri, Berthelot). Auch eine theoretische Ableitung der Grundgleichungen vom Standpunkte der Thermodynamik durch Schidloff brachte nichts Neues und keine Klärung der Verhältnisse. Auch von Tian wurde versucht, die kinetische Gleichung in allgemeiner Form abzuleiten.

Auf die Abhandlung von J. Perrin, »Matière et Lumière«, die einen rein theoretisch-spekulativen Charakter trägt und eine Unkenntnis der photochemischen Literatur seiner Zeit verrät, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden.

Nach Max Trautz wird eine Dunkelreaktion dadurch gekennzeichnet, daß die Körpertemperatur des Reaktionsstoffes mit der Temperatur der wirksamen Strahlung übereinstimmt, während bei der Lichtreaktion die Temperatur der wirksamen Strahlen höher ist als die Körpertemperatur. Demzufolge werden die Dunkelreaktionen als infrarote Lichtreaktionen aufgefaßt, und es ist ein stetiger Übergang der Eigenschaften der einen Reaktionsklasse in die der anderen anzunehmen, vor allem eine stetige Angleichung der photochemischen Temperaturkoeffizienten. Diese Grundlagen stehen im Widerspruch mit dem Prinzip der Stationarität, Selektivität und Additivität der Lichtreaktionen.

Wenn auch bei sehr hohen Temperaturen der Verlauf der Lichtreaktionen dem der Dunkelreaktionen weitgehend ähnlich sein kann, so braucht er doch nicht identisch zu sein. Bei gewöhnlichen und tiefen Temperaturen sind die Eigenschaften der beiden Reaktionsklassen, wie in diesem Buche schon öfters betont wurde, sehr verschieden. Ferner ergibt (S. 236) der photochemische Temperaturkoeffizient keinen stetigen Übergang; er scheint vielmehr eine charakteristische photochemische Struktur-Konstante zu sein. Daß die chemisch wirksamen Strahlen unbedingt von einer Quelle höherer Temperatur stammen müssen, trifft auch nicht zu. Wir können z. B. Lichteinwirkungen auf photographische Platten durch kaltes Bakterien-, Phosphoreszenz- und anderes Lumineszenzlicht erzeugen. Nicht die Temperatur der Strahlungsquelle, sondern die Frequenz der Strahlung (die keine Temperatur besitzt) im Zu-

sammenhang mit der Atomstruktur der photoaktiven Elemente sind die ausschlaggebenden Faktoren. Aus den eben erwähnten Gründen hält sich der Verfasser für berechtigt, von weiteren kritischen Betrachtungen über die von Trautz abgeleiteten Formeln abzusehen.

Geschichtliches.

Baly, Phys. Zeit. **14**, 893 (1913).
W. Bankroft, Jour. phys. chim. **11**, 596 (1913).
D. Berthelot, C. R. **160**, 519 (1915).
W. Bhagwat, Indian Jour. Ch. Soc. **11**, 507 (1934).
A. Byk, Zeit. phys. Chem. **61**, 454 (908); Zeit. Elektrochem. **14**, 460 (1908).
E. Goldberg, Zeit. wiss. Photogr. **4**, 61 (1906).
O. Gros, Zeit. phys. Chem. **37**, 157 (1901).
V. Henri, Soc. Franc. d. Phys. **12**, 2 (1911).
Kröncke, Ann. Phys. **43**, 687 (1914).
P. Lasareff, Ann. Phys. **24**, 661 (1907); **37**, 812 (1912).
R. Luther, Zeit. Elektroch. **14**, 445 (1908); Zeit. phys. Chem. **30**, 664 (1899).
R. Luther und Weigert, Zeit. phys. Chem. **53**, 400 (1905).
J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); Photochem. Studien (russ.), Moskau 1912 und 1915.
Roloff, Zeit. phys. Chem. **13**, 364 (1894).
Schidloff, Arch. de sci. phys. et natur. **37**, 494; **38**, 35 (1914), Genève.
O. Stern und Volmer, Zeit. wiss. Photogr. **19**, 280 (1920).
A. Tian, C. R. **156**, 1601 (1913).
M. Trautz, Zeit. anorg. Chem. **102**, 81 (1918); Zeit. wiss. Phot. **6**, 169 (1908).
F. Weigert, Ber. Ber. **42**, 850 (1909).
O. Wiener, Wied. Ann. **40**, 203 (1890).
M. Wildermann, Zeit. phys. Chem. **42**, 257 (1903).
Wittwer, Pogg. Ann. **94**, 597 (1853).

II.

Prinzipien der photochemischen Versuchstechnik und Methodik.

a) Über die Lichtquellen.

Will man Lichtreaktionen erfolgreich untersuchen, so muß man auf folgende Punkte achten: Das einwirkende Licht muß monochromatisch, genügend intensiv und konstant sein; es muß in dem Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt werden; schließlich muß die Temperatur durch ständiges Rühren der Reaktionsflüssigkeit überall gleich und konstant gehalten werden. Die Apparatur muß jeweilig der zu untersuchenden Reaktion angepaßt werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Lichtquellen, der Lichtfilter und der Methoden zur Lichtabschwächung sowie Konstanten und Tabellen findet der Leser in den beiden Werken des Verfassers »Photochemische Versuchstechnik«, 2. Auflage, Leipzig 1928, und »Photochemische Arbeitsmethoden in der Biologie« Abderhaldens Handbuch, Heft 323, 1930. Hier soll nur ein ganz kurzer Überblick über die wesentlichsten Lichtquellen gegeben werden.

1. Sonnenlicht. Die Benutzung der Sonne als Strahlungsquelle bietet den Vorteil der sehr großen Intensität und der Parallelität der Strahlen; für wissenschaftliche Arbeiten bietet sie jedoch 2 wesentliche Nachteile: einmal hängt die Intensität sehr stark von verschiedenen Faktoren ab (Bewölkung, Zustand der Atmosphäre, Tages- und Jahreszeit), und zweitens erstreckt sich das Spektrum praktisch nur bis 300 mμ; es fehlt also das kürzere Ultraviolett.

2. Glühlampen. In den gebräuchlichen Glühlampen wird ein Wolframdraht durch die sog. Joulesche Wärme zum Glühen gebracht. Die Lampen leuchten sehr gleichmäßig. Man stellt in neuerer Zeit Lampen sehr hoher Leistung her (mehrere tausend Watt). Sie werden ebenso wie die Nernstlampen, bei denen ein Stift aus Zirkonoxyd mit Cer- oder Yttriumoxyd glüht, vor allem bei Versuchen mit sichtbarem Licht gebraucht. Lichtstarke Kinolampen werden jetzt auch öfters benutzt.

3. Elektroden-Bogenlampen. Die elektrische Entladung erfolgt zwischen Metall- oder Kohleelektroden. Bei Gleichstrombetrieb wird dabei die Anode, bei Wechselstrom werden beide Elektroden sehr stark erhitzt, so daß sie Licht ausstrahlen. Die Zündung erfolgt dadurch, daß man die Elektroden zur Berührung bringt. Technisch hergestellt werden Wolfram- und Kohlebogenlampen. Die ersteren stellen fast genau punktförmige Lichtquellen dar und heißen daher auch »Punktlichtlampen«. Sie senden sehr viel ultraviolettes Licht aus. Bei den Reinkohlen-Bogenlampen leuchtet der Lichtbogen zwischen den beiden Kohlestäben fast gar nicht, sondern nur diese selbst. Die Lampen bedürfen eines Vorschaltwiderstandes. Sie senden Licht bis 300 mμ aus (ähnlich dem Sonnenlicht).

Man kann die Elektrizität auch zwischen 2 beliebigen Metallelektroden übergehen lassen. Dann erhält man ein im Ultraviolett sehr linienreiches Spektrum. Gewöhnlich nimmt man folgende Kombinationen der Elektroden: Fe—Fe, Cu — Cu, Fe — Cu, Ag — Ag, Ni — Ni, Fe — Ni, Cu — Ni. Am linienreichsten ist das Eisenspektrum, das bis 5000 Linien enthält. In der Fig. 172 ist ein Eisenspektrum abgebildet.

4. Flammen-Bogenlampen. Wird die Kohlenmasse einer Bogenlampe mit Metallsalzen imprägniert oder mit einem Docht versehen, der mit Metallsalzen getränkt ist (Effektkohlen), so erhält man einen sehr lichtstarken Entladungsbogen. Die Farbe hängt von dem benutzten Metall ab. Effektkohlen mit Fe-, Wo- und Ni-Zusätzen sind besonders reich an ultravioletten Strahlen.

In neuer Zeit werden die sogenannten »Görz-Beck«-Kohlen viel verwendet. Ihr Docht ist mit Lanthan- und Ceroxyd imprägniert, ihre äußere Oberfläche mit Metallkupfer elektrolytisch bekleidet. Das

Fig. 172. Eisenspektrum.

Wellenlängen in μμ.

Uviollicht

Quarzlicht

Kupferbogen

Fig. 173. Spektren von Uviollicht, Quarzlampenlicht und Kupferbogen.

Spektrum reicht bis 180 mμ; die Lichtstärke erreicht bei 300 Ampère bis etwa 2 Milliarden Hefnerkerzen.

Neuerdings hat die Firma Körting & Matthiesen in Leipzig-Leutzsch die »Kandem-Bogenlampe« gebaut. Die Kohlen enthalten einen Eisenoxyddocht; durch besondere Kühlmäntel ist es möglich, ein 8-stundenlanges ganz ruhiges Brennen eines 10 cm langen Bogens zu erzielen. Die Lampe kann ohne Vorschaltwiderstand an die Netzspannung gelegt werden. Sie ist reich an U.V.- und arm an U. R.-Strahlen.

5. Lichtbogen-Lampen. Die Quecksilber-Niederdrucklampe besteht aus einer etwa 1 m langen Röhre von 30 mm Durchmesser; sie enthält eine Kathode aus flüssigem Quecksilber und eine Eisenanode. Sie wird mit Gleichstrom oder (bei besonderer Schaltung) mit Wechselstrom betrieben; die Zündung erfolgt durch Kippen bis zur Berührung des Quecksilbers mit der Anode. Das Licht ist die Lumineszenzstrahlung des Quecksilbers und umfaßt etwa das Gebiet von 250 bis 630 mμ. Die Röhre kann aus gewöhnlichem Glas (Durchlässigkeit bis höchstens 300 mμ) oder aus Uviolglas sein, das das ganze Ultraviolett und nur dieses durchläßt.

Die Quarz-Quecksilber-Hochdrucklampe hat Elektroden aus Invarstahl, die mit Quecksilber überdeckt sind. Die Strom- und Energiedichte ist so groß, daß auch eine Temperaturstrahlung der Gasatome hervorgerufen wird. Die kurzwellige Strahlung ist hier sehr energiereich; sie wird durch die Quarzröhre bis 185 mμ durchgelassen.

In der Fig. 173 sind die Spektra von Hg-Lampen und Cu-Bogen abgebildet. In neuer Zeit hat die Firma »Philips« (Eindhoven) Quarzlampen mit 400 At. innerem Druck gebaut. Das Spektrum ist schon kontinuierlich, erstreckt sich weit ins U. V., und das Licht ist bei relativ kleinem Stromverbrauch sehr stark.

6. Glimmentladungslampen. Beim Moore-Licht geht in stark verdünntem Gas zwischen Eisen- oder Graphitelektroden die Entladung vor sich. Bei Füllung der Röhre mit Stickstoff ist das Licht goldgelb, bei Füllung mit CO_2 weiß und dem Tageslicht ähnlich. Neonröhren geben rotes Licht. In neuerer Zeit werden auch viele Metalldampf-Lampen gebaut, vor allem Natriumdampflampen (gelb) und Zinkdampflampen.

7. Lichtfilter. Zur Herstellung einfarbigen Lichtes muß man eine Lampe benutzen, die die gewünschte Wellenlänge sehr stark ausstrahlt. Die Zurückhaltung der andern Wellenlängen geschieht mit Hilfe eines Lichtfilters, d. h. eines in den Strahlengang gestellten Stoffes, der nur einen schmalen Spektralbereich an der gewünschten Stelle durchläßt und alles übrige Licht absorbiert. Als Lichtfilter können

gefärbte Gläser und Filmstreifen, Lösungen, Gase u. a. dienen. Die Lichtabschwächung ist am besten durch feine, optisch ausgemessene Drahtnetze vorzunehmen.

b) Lichtthermostate.

1. Einleitung.

Die idealste Versuchsanordnung wäre die folgende: paralleles Licht fällt auf ein doppelwandiges, rechtwinkliges Reaktionsgefäß von der in der Fig. 174 angegebenen Form; das innere Gefäß ist das eigentliche Reaktionsgefäß, in dem sich das Reaktionsgemisch befindet; das äußere dient als Mantel, in dem Flüssigkeit von konstanter Temperatur zirkuliert. Die Monochromasie können wir auf zweierlei Weise erzielen: indem wir entweder in den Strahlenweg einen monochromatischen Lichtfilter einstellen oder die Zirkulationsflüssigkeit entsprechend anfärben; das erstere ist viel praktischer. Das Reaktionsgefäß muß genügend lang sein, damit genügende Mengen der Reaktionsflüssigkeit für die Bestimmung zur Verfügung stehen. Nimmt man zylindrische Reaktionsgefäße, so werden die Verhältnisse kompliziert und die mathematische Behandlung oft unmöglich. Die oben angeführte Versuchs-

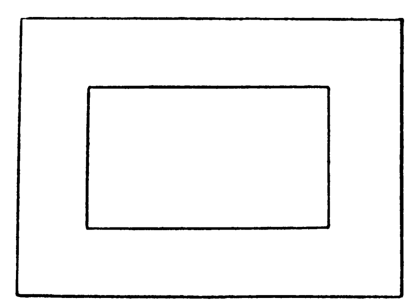


Fig. 174. Schnitt des Reaktionsgefäßes.

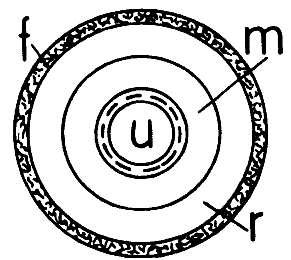


Fig. 176. Schema des Reaktionsgefäßes für „innere" Belichtung.

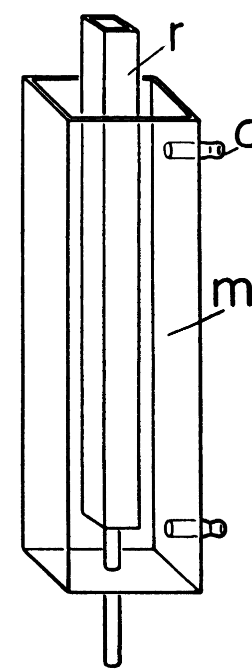


Fig. 175. Schema des Reaktionsgefäßes für „äußere" Belichtung.

anordnung repräsentiert den Idealfall eines photochemischen Apparates für »äußere Belichtung«, der in der Fig. 175 abgebildet ist. Als einen Idealfall für »innere Belichtung« können wir uns folgendes vorstellen: die Lichtquelle ist ein dünner, leuchtender Faden, der sich in der Achse eines doppelwandigen, zylindrischen Gefäßes befindet (s. Fig. 176); es erfolgt eine gleichmäßige Lichtverteilung auf die Beleuchtungsoberfläche; der Strahlenweg ist in dem Reaktionsgemische linear. Das innen liegende Gefäß *m* dient als Mantel für die Zirkulationsflüssigkeit, das äußere Gefäß *r* ist das eigentliche Reaktionsgefäß; es wird von außen vor schädlichen Temperatureinflüssen durch die Filzumhüllung *f* geschützt; die Monochromasie wird durch Anfärben der Zirkulationsflüssigkeit oder Einschieben eines gefärbten zylindrischen Gelatinefilms erzielt.

Wie bereits gesagt, sind die Eigenschaften der heutzutage existierenden Lichtquellen von den Anforderungen, die an eine ideale Lichtquelle gestellt werden, ziemlich weit entfernt, und unsere Aufgabe ist es, die Form der Reaktionsgefäße und die Versuchsanordnung derart zu wählen, daß sie möglichst gut den theoretischen Anforderungen entsprechen. Obgleich die Sonne paralleles Licht aussendet, so ist es doch aus den oben angegebenen Gründen für uns unbrauchbar. Von den anderen Lichtquellen sind die Uviollampen als die geeignetsten zu bezeichnen, und sie entsprechen auch den theoretischen Anforderungen am meisten. Sie gestatten, die Versuchsapparate nach beiden Prinzipien, der »äußeren« und »inneren« Belichtung zu konstruieren. Von J. Plotnikow wurde eine Reihe derartiger Apparate, von ihm als »Lichtthermostate« bezeichnet, konstruiert; zu deren kurzer Beschreibung wollen wir jetzt übergehen.

2. Lichtthermostate für äußere Belichtung.

Ihre Konstruktion ist aus der schematischen Abbildung (Fig. 177) ersichtlich. Das viereckige Reaktionsgefäß *r* steht in einem viereckigen Mantelgefäße *m*, in dem eine Flüssigkeit von konstanter Temperatur zirkuliert; das Reaktionsgefäß wird so aufgestellt, daß seine Längsachse der oberen Hälfte der Uviollampe parallel ist; doch ist die Lichtintensität an allen Stellen gleich. Wird für die Konstanz der Spannung gesorgt, so brennt die Lampe während der ganzen Versuchsdauer konstant. Zwischen Lampe und Reaktionsgefäß stellt man den mono-

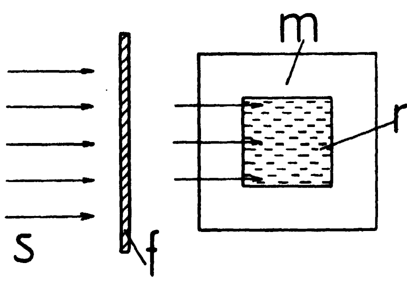


Fig. 177.
Querschnitt des Reaktionsgefäßes.

chromatischen Lichtfilter *f*; statt dessen kann man auch die Zirkulationsflüssigkeit mit entsprechenden Farbstoffgemischen anfärben (weniger empfehlenswert) oder ein Prismensystem aufstellen. Die Flüssigkeitszirkulation wird auf die Weise erzielt, daß man die Flüssigkeit aus einem gewöhnlichen Thermostaten in das Mantelgefäß hineinfließen läßt und dann wieder zum Thermostaten hinaufpumpt. Die ganze Versuchsanordnung des Lichtthermostaten (*LT*) I ist in der Fig. 178 angegeben; hier sind die Reaktionsgefäße nicht rechtwinklig, sondern zylindrisch, was noch einer alten Konstruktion entnommen ist.

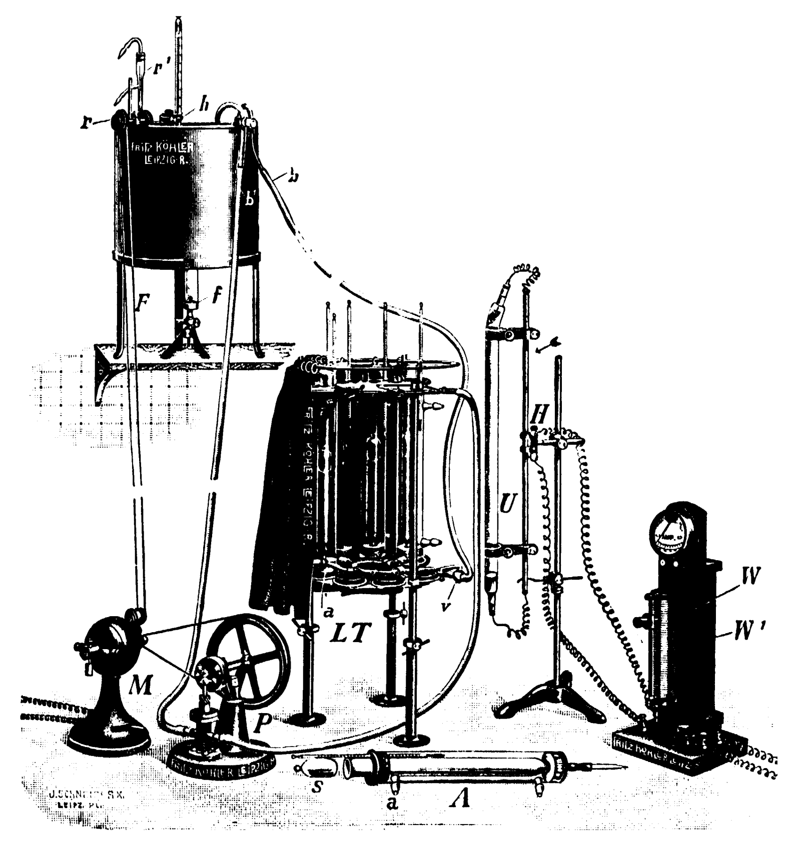


Fig. 178. Lichtthermostat I nach Plotnikow.

Im Reaktionsgefäß *A* (unten) befindet sich ein Glasschwimmer *s*, zur Isolierung der Reaktionsflüssigkeit gegen Luft. *A* ist von einem Glasmantel mit 2 Ansatzrohren *a* umgeben; in das untere fließt das Wasser des Thermostaten *F* hinein, aus dem oberen aus und wird mittels

der Pumpe *P* wieder zum Thermostaten *F* gehoben. Der Zufluß wird mittels des Ventils *v* reguliert. Im *LT* sind acht solche Reaktionsgefäße in genau gleichem Abstande um die Uviollampe gruppiert. (In der Fig. 178 sind die vorderen Reaktionsgefäße herausgenommen, eins (*A*) liegt vorn; die Uviollampe steht rechts.) Die Einrichtung ist so getroffen, daß die Gefäße leicht herausnehmbar sind, so daß auch umgekehrt rund um ein in der Mitte stehendes Gefäß eine Reihe Lampen aufgestellt werden können.

Statt der Schwimmer kann, je nach Bedarf, eine Rührvorrichtung vorgesehen werden. Das Schwächen des Lichtes wird am einfachsten durch Seidenpapier oder, was noch besser ist, durch feine Drahtnetze bewirkt.

Dieser Apparat kann nach Bedarf modifiziert werden; die Grund-

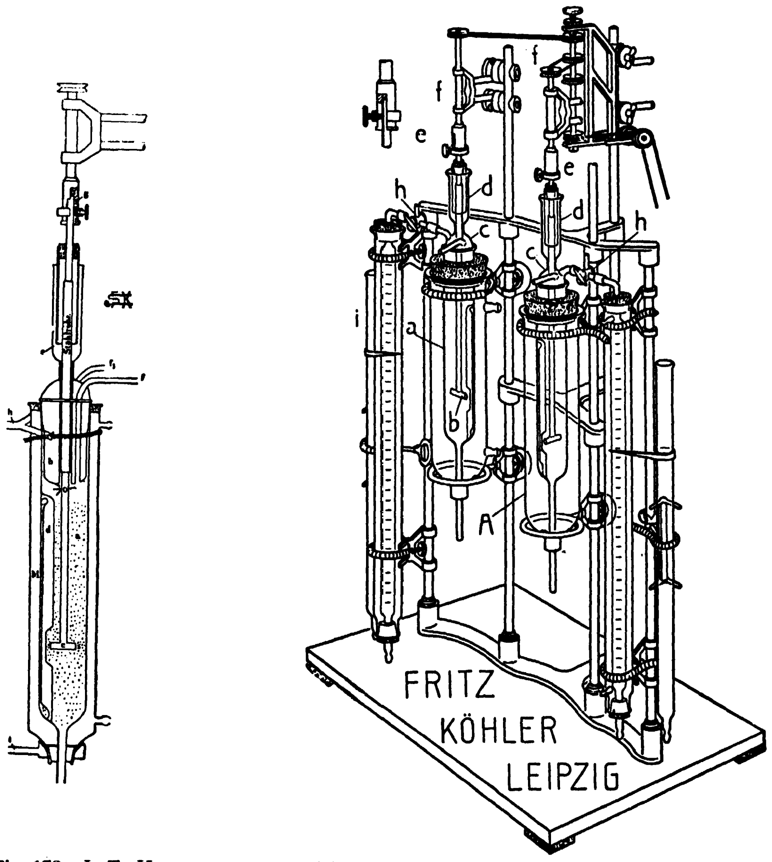


Fig. 179. L. T. II. Fig. 180. Lichtthermostat II nach Plotnikow.

prinzipien seiner Konstruktion müssen aber dieselben bleiben. In den Figg. 179 u. 180 ist der Lichtthermostat II abgebildet, welcher gestattet, photochemische Reaktionen bei konstantem, monochromatischem Lichte, konstanter Temperatur und konstanter Sättigung mit beliebigen Gasen zu untersuchen. Das Durchleiten der Gase durch die Reaktionsflüssigkeit ist nicht ratsam. Dadurch wird keine gesättigte Lösung erhalten; die Konzentration des gelösten Gases ist von der Geschwindigkeit des Auflösens und des Verbrauchs bei der Reaktion abhängig. Bei großer Reaktionsgeschwindigkeit kann auch ein Gasmangel entstehen. Sind die Reaktionskomponenten flüchtig, wie z. B. Jod, Brom, Chlor, so werden sie mit dem Gasstrom mitgerissen. Eine reine Jodlösung wird z. B. sehr schnell ganz jodfrei (s. S. 532). Außerdem hängt die Löslichkeit des Gases noch von den Konzentrationen des Lösungsgemisches ab. Alles das macht diese Methode sehr unsicher; deshalb wurde die Methode der Gaszerstäubung ausgearbeitet. Das Reaktionsgefäß *A* besteht aus dem inneren Rohr *a*, in dem sich der Zentrifugal-T-Rührer *b* befindet, der zur Zerstäubung des Gases in der Flüssigkeit dient und für die konstante Sättigung der Flüssigkeit mit beliebigem Gas sorgt. Er ist im eingeschliffenen Stopfen *c* gelagert und mittels Quecksilberverschluß *d* gasdicht gemacht. Das Verbindungssystem *e* gestattet, den Rührer leicht seitwärts herauszunehmen (s. Fig. 179). Der Antrieb geschieht mittels des Übergangssystems *f*. In dem äußeren Mantel *M* (Fig. 180) zirkuliert eine Flüssigkeit von konstanter Temperatur und bestimmter Farbendurchlässigkeit in gleicher Weise wie im Lichtthermostat I. Der Dreiweghahn *h* verbindet Reaktionsgefäß *a* mit Gasbürette *i*, die mit Schwimmer und verschiebbarem Zeiger versehen ist. Der ganze Lichtthermostat ist aus zwei symmetrisch der Uviollampe gegenübergestellten Reaktionsgefäßen *A* gebildet. Alles ist vermittelst eines soliden Stab- und Haltersystems auf einer Holzgrundplatte so montiert, daß der Apparat bei der großen angewandten Tourenzahl, etwa 1500—1800 pro Minute, erschütterungsfrei bleibt. Die Abblendung erfolgt durch Bedecken der Gefäße *A* mit besonderem Aluminiummantel, eventuell durch Fallabblendung der Uviollampe.

Dieser Apparat kann auch für Fälle benutzt werden, die mit Gasentwicklung verbunden sind, ebenso auch für Untersuchung der Dunkelreaktionen. Die Fig. 181 stellt einen Apparat dar, der uns gestattet, das Reaktionsgefäß *abcd* von drei Seiten zu beleuchten. Dies wird dadurch ermöglicht, daß man das Licht einer Uviollampe mit Hilfe zweier Spiegel S_1, S_2 auf zwei Seiten des Reaktionsgefäßes reflektiert und die dritte, mittlere Seite, direkt durch die Lampe beleuchtet. Stellt man auf den drei Strahlenwegen verschieden gefärbte monochromatische Lichtfilter auf, so wird dadurch eine gleichzeitige Bestrahlung der drei Flächen des rechteckigen Reaktionsgefäßes mit verschieden gefärbtem mono-

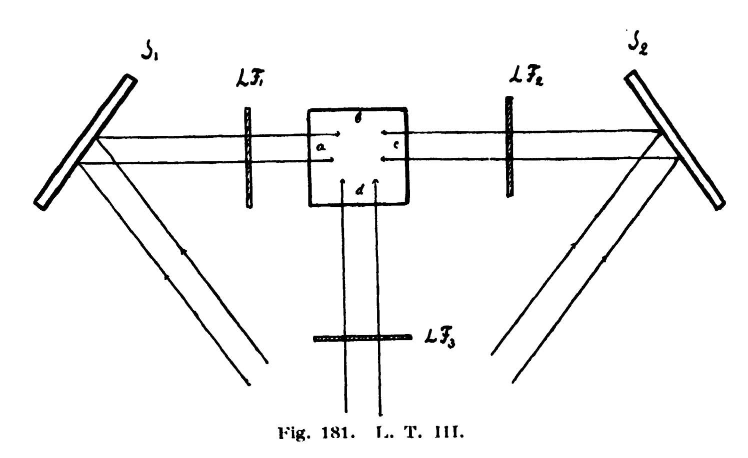


Fig. 181. L. T. III.

chromatischen Lichte erzielt; die übrige Versuchsanordnung bleibt dieselbe. Man kann auch alle Seiten mit gleichfarbigem Lichte belichten, dann erzielt man einfach eine verstärkte Wirkung des Lichtes für diese

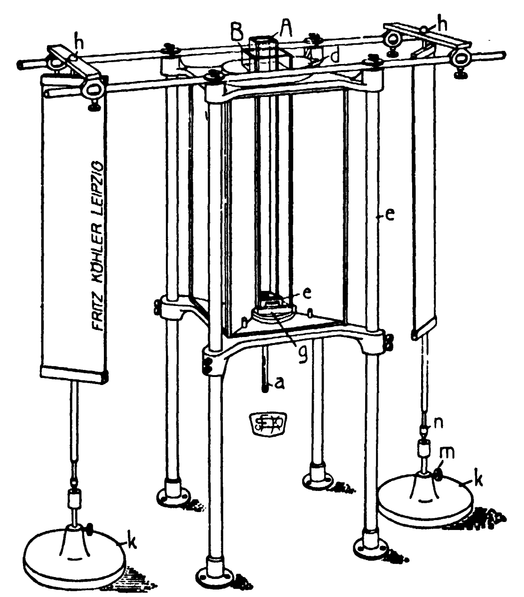


Fig. 182. Lichtthermostat III für Farbensummenwirkung. nach Plotnikow.

Reaktion. In der Fig. 182 ist die Außenansicht des Lichtthermostaten III für Erforschung der Farbsummenwirkung angegeben. *h* und *h* sind die beiden Spiegel, *B* und *A* das Mantel- und das Reaktionsgefäß.

Will man zur Konzentrationsbestimmung statt der chemischen Methoden physikalische benutzen, z. B. Volumänderung, elektrische Leitfähigkeit, optische Erscheinungen usw., so müssen die Thermostaten entsprechend etwas abgeändert werden.

Bestimmte Lichtreaktionen erfolgen äußerlich fortschreitend im ruhenden Medium; bei ihnen sind die Dunkelprozesse praktisch ausgeschaltet; die Messung selbst vereinfacht sich bis zur einfachen Ablesung der Verschiebung der Reaktionszone. Dagegen ist es technisch sehr schwierig, paralleles Licht herzustellen, das zugleich über den ganzen Querschnitt gleiche Intensitätsverteilung besitzt. Am geeignetsten ist natürlich dazu das Sonnenlicht, das ganz parallel und gleichmäßig ist, und das man mittels eines Heliostaten in das Reaktionsrohr leiten kann. Während der kurzen Dauer solcher Versuche wird sich auch die Intensität des Sonnenlichtes praktisch nicht ändern. Monochromasie herzustellen, ist bei Sonnenlicht jedoch viel schwieriger als bei Lichtquellen mit Linienspektrum. Man kann eine Serie von Reaktionsröhren gleichzeitig belichten und so die Reaktion unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersuchen. Die Theorie des Vorgangs findet der Leser auf S. 330; hier folgt die kurze

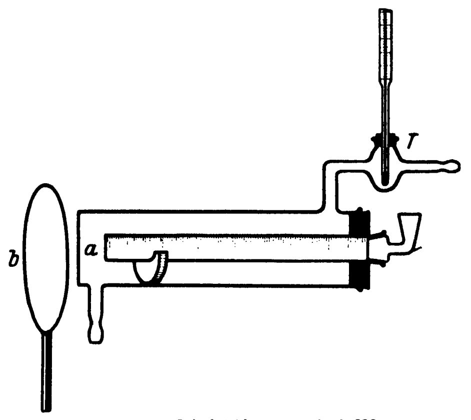


Fig. 183. Lichtthermostat IV für räumlich fortschreitende Reaktionen nach Plotnikow.

Beschreibung des Apparates (Fig. 183). Im äußeren Mantel zirkuliert Wasser konstanter Temperatur; es kann auch die Durchflußmethode verwendet werden. Im Inneren befindet sich das enge Reaktionsrohr von etwa $^1/_2$ cm Durchmesser und 25—30 cm Länge, das durch ein planparalleles Plättchen *a* verschlossen ist; *b* ist eine Wippabblendung. Wenn die Flüssigkeit das ganze Licht schon in einer Schicht von 0,1 mm absorbiert, so erfolgt nach dem Ausbleichen dieser Schicht ein weiteres Eindringen des Lichtes, und man mißt dieses Fortschreiten in cm pro Min. Nach Bedarf können die Reaktionsgefäße auch vertikal stehen. Wenn

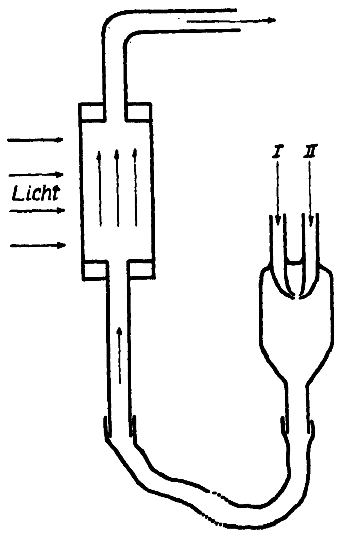


Fig. 184. Apparatur für Messung des durchfließenden Reaktionsgemisches.

die Temperatur, die mit dem Thermometer T abgelesen wird, sich gut ausgeglichen hat, so erfolgt keine Mischung der Flüssigkeit durch Konvektionsströme.

Ein weiteres Problem ist es, die umgesetzte Stoffmenge in dem Falle zu messen, daß die Reaktionsflüssigkeit strömt und an irgendeiner Stelle belichtet wird. Dieses Problem ist von praktischer Bedeutung, weil in den tierischen und pflanzlichen Organismen derartige Fälle vorkommen können. Zur Untersuchung benutzt man ein Reaktionsgefäß aus einer länglichen rechtwinkligen Glaskammer (s. Fig. 184), durch die die Flüssigkeit von unten hindurchströmt. Ist eine vorherige Vermischung nötig, so erfolgt sie in einem Kugelansatz vor dem eigentlichen Reaktionsgefäß (die Theorie s. S. 332).

3. Lichtthermostate für »innere« Belichtung.

Die eben (in Kap.2) erwähnten Apparate stellen Lichtthermostate für »äußere Belichtung« dar. Eine Konstruktion für »innere Belichtung« veranschaulicht Fig. 185. Der Lichtthermostat V besteht aus zwei konzentrischen Gefäßen *a* und *b* aus Uviolglas. Durch den inneren Zylinder *a* fließt Flüssigkeit konstanter Temperatur und bestimmter Farbdurchlässigkeit in gleicher Weise wie im Lichtthermostat I. Der äußere Zylindermantel bildet das Reaktionsgefäß *b*, das mit einem Ausfluß *c* und einem Glasrührer *d* versehen ist. Ein Filzmantel *e*, über welchem ein Aluminiummantel liegt, schützt das Reaktionsgefäß gegen äußere Licht- nnd Temperatureinflüsse; von oben schützt ein am oberen Teil mit Aluminium bekleideter Hartgummideckel *f*. Eine Uvioltauchlampe *U* geht durch den Thermostat konzentrisch hindurch. Die obere Hälfte der Röhre dient zur Belichtung der Reaktionsmasse. Die innere Schichtdicke der beiden Reaktionsräume

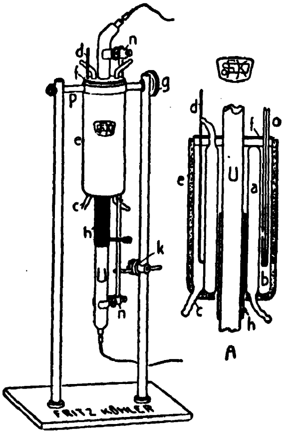


Fig. 185. Lichtthermostat V für innere Belichtung nach Plotnikow.

wird bei Lieferung des Thermostaten auf 0,1 mm genau angegeben. Vermittelst der besonderen Stativanordnung nach Fig. 185 kann man den ganzen Apparat, zwecks Zündung der Lampe, umkippen und durch die Schraube *g* fixieren. Die Abblendung des Lichtes erfolgt durch einen Aluminium-Asbestzylinder *h*. Läßt man diese Rohrblende *h* nach unten gleiten, so wird die obere Hälfte der Lampe für die Belichtung frei, die untere Hälfte ist abgeblendet. Das Ganze ist auf einer Schieferplatte montiert. Die Konstruktion gestattet die maximale Ausnutzung der von der Lichtquelle ausstrahlenden Lichtenergie. Selbstverständlich sind mit den eben beschriebenen Konstruktionen die verschiedenen Modifikationsmöglichkeiten nicht erschöpft, sondern jeder komplizierte Spezialfall erfordert auch eine Spezialkonstruktion. Nur die Grundlagen der Konstruktion müssen dieselben bleiben, damit man den Reaktionsverlauf quantitativ verfolgen kann.

Wäre die Konstruktion der Quarzlampen ebensoweit vorgeschritten wie die der Uviollampen, so könnte man dieselben Lichtthermostaten verwenden; nur müßten die Reaktionsgefäße aus Quarz hergestellt werden. Das ist leider nicht der Fall, und daher müssen wir uns mit einfacheren Konstruktionen begnügen. Bei den Quarzlampen kommt in erster Linie der Umstand in Betracht, daß die Luft die äußersten ultravioletten Strahlen stark absorbiert, und darum muß die Zwischenschicht zwischen der Lampe und dem Reaktionsgefäße möglichst gering sein; die größte Ausnutzung der Lichtenergie wird durch die Apparate für »innere« Belichtung am besten gewährleistet.

Für die meisten technischen Zwecke genügt es, die Lampe einfach in das Reaktionsgemisch einzutauchen. Falls klebrige Ausscheidungen erfolgen, so nimmt man noch ein Schutzrohr aus Quarz. Für gutes Rühren und Kühlen des Reaktionsgemisches muß gesorgt werden.

In der Fig. 186 ist der erste Quarzlichtthermostat abgebildet. Er stellt eine Modifikation des Lichtthermostaten V dar, die der Uviollampe angepaßt ist. Das Reaktionsgefäß (2) befindet sich nur im oberen Teile der Lampe, das Kühlgefäß (1) erstreckt sich bis zum Quecksilberniveau der unteren Elektrode. Die Zündung erfolgt durch Kippen der Lampe allein. Als Temperaturflüssigkeit darf nur reines destilliertes Wasser verwendet werden. Die Fig. 186 rechts gibt die äußere Ansicht des ganzen Apparates. Für Untersuchungen qualitativen Charakters kann eine vereinfachte Form des Quarzlichtthermostaten, die in der Fig. 187 abgebildet ist, dienen. Ein Quarzdoppelzylinder wird einfach auf eine horizontale brennende Quarzlampe aufgesetzt. Das Manipulieren mit diesem Apparat ist sehr leicht.

Es gibt noch eine von den angeführten abweichende Methode, die von A. Coehn ausgearbeitet wurde, und die darin besteht, daß das Reaktionsgefäß in die Lampe selbst eingeführt wird, wie es aus der

Fig. 186. Quarzlichtthermostat VI nach Plotnikow.

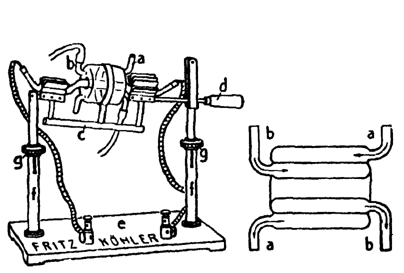


Fig. 187.
Einfaches Modell des Quarzlichtthermostaten.

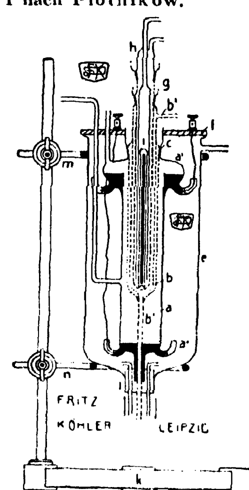


Fig. 188. Lichtthermostat nach Coehn.

Fig. 188 zu ersehen ist. Dadurch wird einerseits der schädliche Zwischenraum vermieden, andererseits wird eine starke allseitige Lichtwirkung erzielt.

Die Lampe wird durch das bei a^1 erweiterte Gefäß a gebildet und hat (sowohl oben bei a^1 und unten bei a^2) eine dreiteilige Zuführung zum Arbeiten mit starken Strömen. In das Gefäß a ist das doppelwandige Quarzgefäß b mittels Schliffes c eingesetzt. Dieses Quarzgefäß b geht mit seinem Rohransatz b^1 durch den Stopfen l des Kühlgefäßes e. Letzteres ist mit einem Hartgummideckel f geschlossen, der die Zuleitungsklemmen trägt. Ein weiteres Quarzgefäß g ist mittels Schliff wieder in b eingesetzt und trägt in seinem Stopfen die Gaszu- und Abführungsröhren der inneren Kammer h, die für strömende Gase eingerichtet ist. Der Lichtbogen geht von dem Krater, der in fortwährender, aber unregelmäßiger Bewegung auf der Kathode umhertanzt, zur Anode. Um ein Rotieren des Kraters um die Lampenachse und völlig gleichmäßige Verbreitung des Lichtes über das Lampeninnere zu erreichen, ist in der Mitte der Lampe ein in ein Glasrohr eingeschlossener Stahlmagnet i angebracht. Die Temperatur im Inneren des Reaktionsraumes beträgt ohne Kühlung 100 bis 160°. Soll bei Zimmertemperatur gearbeitet werden, so läßt man durch den Raum zwischen g und b Wasser von Zimmertemperatur zuströmen, das bei b^1 ein- und durch den Ansatz b^2 austritt. Um die Versuchstemperatur, z. B. 50°, zu erhalten, wird das Kühlwasser, ehe es bei b^1 eintritt, durch eine Heizschlange geführt, die sich in einem auf ca. 52° erwärmten Thermostaten befindet. Zur Erzielung höherer Temperaturen, als sie durch die Lampenwärme erreichbar sind, kann der Reaktionsraum durch eine Drahtwicklung um g elektrisch geheizt werden. Beim Arbeiten ohne innere Wasserkühlung kann auch der Raum zwischen g und b als Reaktionsraum dienen. Die Lichtstärke ist bestimmt durch die Klemmenspannung der Lampe und die Stromstärke, mit der sie betrieben wird. Änderungen der Temperatur und des Druckes beeinflussen die Lichtstärke nur so weit, als sie die Klemmenspannung ändern. Betrieben wird die Lampe im allgemeinen mit 9 Amp. bei 24,5 Volt Klemmenspannung. Variiert kann die Lichtintensität werden durch Anwendung verschiedener Stromstärken. Das Minimum der Stromstärke ist 4 bis 5 Amp. Über 10 Amp. ist nicht hinauszugehen. Die ganze Vorrichtung wird durch Fassungen im Stativ k gehalten.

Von einer gleichmäßigen und gesetzmäßigen Lichtverteilung kann hier keine Rede sein; nur in dem Falle, daß das Reaktionsgemisch eine sehr schwache Lichtabsorption besitzt, wird ein homogenes Lichtfeld erzeugt. Diese Methode ist für organische Photolysen und Synthesen sehr geeignet; bei quantitativen Versuchen kann sie nur für das Studium

der Gasgleichgewichte gebraucht werden. Von A. Coehn und seinen Schülern wurde dieser Apparat für solche Untersuchungen mit Erfolg verwendet. Es muß bemerkt werden, daß hierbei eine Temperaturregulierung sehr schwer ist. Eigentlich gehört dieser Apparattypus mehr zu dem der äußeren Belichtung.

Die bisher angeführten Formen der Reaktionsgefäße waren entweder rechteckig oder zylindrisch; für quantitative Untersuchungen kommt nur die erste Form in Frage, bei anderen Versuchen können wir auch die Röhrenform verwenden. Es gibt aber noch eine Form der Reaktionsgefäße und zwar die Spiralform; sie kann nur für Versuche rein qualitativen oder technischen Charakters verwendet werden, denn die Lichtverteilung ist hier völlig ungleichmäßig. Die Reaktionsflüssigkeit fließt durch ein Spiralrohr, in dessen Mitte sich die Lampe befindet. Für organische Photosynthesen könnte diese Methode von Wert werden.

Ist man gezwungen, mit anderen Lichtquellen, z. B. Kohlenbogenlicht, Metallbogen- oder Funkenlicht und anderen Quellen punktförmigen Charakters zu arbeiten, so gestalten sich die Verhältnisse viel ungünstiger. Nimmt man Reaktionsgefäße länglicher Form für äußere Belichtung oder zylindrische für innere Belichtung, so ist in beiden Fällen die Lichtverteilung an der Reaktionsoberfläche nicht gleichmäßig. Nur bei sehr geringen Dimensionen der Gefäße und ziemlich großer Entfernung von der Lichtquelle können wir praktisch eine gleichmäßige Verteilung des Lichtes auf der Oberfläche annehmen.

Dieser Umstand wirkt infolge der ungenügenden Quantitäten des Reaktionsgemisches, die zur Analyse verwendet werden, auf die quantitative Messung des Reaktionsverlaufes nachteilig.

c. Über die Versuchsmethodik.

In den vorigen Kapiteln haben wir kurz die Grundlinien der photochemischen Versuchstechnik behandelt; jetzt wollen wir einige Worte auch der Versuchsmethodik widmen.

Es fragt sich, welche Bestimmungen und Messungen müssen ausgeführt werden, damit eine Lichtreaktion vom photochemischen Standpunkt aus vollständig charakterisiert wird? Übersichtlichkeitshalber können wir alle auszuführenden Operationen in drei Gruppen einteilen: 1. optische, 2. photochemische und 3. rein chemische.

1. Gruppe.

Die erste Gruppe der Operationen bezweckt die Bestimmung der Streifen der photochemischen Absorption und deren Eigenschaften bei den photoaktiven Komponenten.

In den Fällen, wo diese mit dem Gesamtabsorptionsspektrum zusammenfallen, sind sie leicht zu bestimmen, indem man erst das Absorptionsspektrum spektrophotographisch ermittelt und dann die Lichtabsorptionskonstanten für verschiedene Wellenlängen spektralphotometrisch bestimmt. Dann erhält man die *i*-Kurve (Lichtabsorptionskonstantenkurve). Besitzt der Körper einen Streifen der photochemischen Absorption, so werden wir eine *i*-Kurve haben, sind mehrere Streifen vorhanden, so erhalten wir mehrere *i*-Kurven. Man muß sich weiter vergewissern, daß die Reaktionskomponenten nicht etwa infolge möglicher Bildung labiler Verbindungen im Reaktionsgemisch eine Änderung der Absorption erfahren haben. Man muß auch die Absorption bei sehr großen Schichtdicken und Konzentrationen berücksichtigen.

Werden die Streifen der photochemischen Absorption durch die thermische Absorption überdeckt oder lagern sich mehrere Streifen übereinander, so wird die Bestimmung der einzelnen Streifen viel schwieriger. Bisher gibt es keine allgemeine Methode, dieses Problem quantitativ befriedigend zu lösen.

Weiter muß die Energieverteilung bei der angewandten Lichtquelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge im energetischen Maß bestimmt werden.

Hat man alle diese Größen festgestellt, so ist es leicht, für jede Wellenlänge das von dem Reaktionsgemisch absorbierte Licht im energetischen Maß zu berechnen, und die *A*-Kurve (Lichtabsorptionskurve) für den ganzen Streifen der photochemischen Absorption für die entsprechende Lichtquelle zu berechnen und in Form eines Diagramms darzustellen.

2. Gruppe.

Die zweite Gruppe der Operationen hat den Zweck, die charakteristischen photochemischen Eigenschaften der Lichtreaktionen oder, richtiger gesagt, ihrer photoaktiven Komponenten zu ermitteln.

In erster Linie muß der kinetische Verlauf, unter Berücksichtigung aller photochemischen Grundgesetze, messend verfolgt werden; die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, der Transformations- oder Auslösungskoeffizient, der Temperaturkoeffizient, Intensität- und Farbsummenwirkung, Induktion und Nachwirkung, katalytische Einflüsse, Desaktivierung usw. müssen bestimmt werden. Bei der Ausführung der Versuche bedient man sich der oben beschriebenen Lichtthermostate oder ähnlicher Apparate, wobei dafür gesorgt werden muß, daß die Versuche in streng monochromatischem und konstantem Lichte, bei konstanter Temperatur, bei konstanter Gassättigung und unter stetigem Rühren (des Konzentrationsausgleichs wegen) ausgeführt werden.

Für die Berechnung der Versuche bedient man sich der weiter unten angegebenen Formel. Hat man mit Gleichgewichtszuständen zu tun, so werden diese gemessen und der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Gleichgewichtsverschiebung bestimmt und messend verfolgt.

Was die photochemische Katalyse speziell anbetrifft, so gilt für sie das eben Gesagte.

Weiter muß die Energetik der Reaktion gemessen werden, d. h. ihre Wärmetönung, eventuell Wärmeaufnahme direkt gemessen oder berechnet werden. Bei allen diesen Messungen muß von dem Additionsprinzip der weitestgehende Gebrauch gemacht werden, und alle Dunkelvorgänge müssen von dem Gesamtverlauf abgezogen werden.

Bei dieser Gruppe der Operationen handelt es sich in erster Linie darum, den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsänderungen der reagierenden Komponenten zu bestimmen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Entweder benutzt man die direkten chemischen Methoden, wie Titration, Gewichtsanalyse, Volumabnahme oder Zunahme bei Gasreaktionen oder gas-flüssigen Systemen usw., oder aber man bedient sich der physikalischen Methoden, d. h. man verfolgt die zeitliche Änderung irgendeiner physikalischen Eigenschaft der reagierenden Komponente, die sich proportional der Konzentration verändert. Als solche kommt in erster Linie in Betracht die Änderung der Farbe, die spektralphotometrisch oder kolorimetrisch gemessen wird, in zweiter Linie Leitfähigkeitsmessungen; die übrigen Methoden, wie Volumveränderung, Refraktion, Inversion usw. können nur in seltenen Spezialfällen benutzt werden.

3. Gruppe.

In die 3. Gruppe gehören alle die Operationen, die sich mit dem rein chemischen Einfluß verschiedener Faktoren, wie Medium, Katalysatoren usw. beschäftigen. Hierher gehört auch das eingehende Studium der Dunkelvorgänge, der Nachwirkungserscheinungen und anderer Begleiterscheinungen rein chemischen oder dunkelchemischen Charakters und der rein präparative Teil der Arbeit.

Die bisherigen Untersuchungen sind, wie wir weiter unten an zahlreichen Beispielen sehen werden, weit von den normalen, eben beschriebenen Versuchsmodalitäten entfernt. Bei den meisten wird die Monochromasie nicht berücksichtigt, auch der kinetische Reaktionsverlauf wird selten messend verfolgt; die verschiedenen, sehr oft auftretenden Begleiterscheinungen in der Form von Dunkelreaktion-Nachwirkungserscheinungen usw. werden meist nicht eliminiert; auch für die gleichmäßige Verteilung des Lichtes auf der Beleuchtungsfläche der Reaktionsgefäße, Konstanz der Lichtintensität wird wenig gesorgt. Meist wird heute noch mit zylindrischen und nicht mit rechtwinkligen

Reaktionsgefäßen gearbeitet. Demzufolge können die meisten der gemachten Untersuchungen eigentlich nur als orientierende quantitative Vorversuche angesehen werden.

III.

Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für den einfachsten Fall einer photoaktiven Komponente.

Allgemeines.

In den folgenden Kapiteln werden die Grundlinien einer mathematischen Theorie der Lichtreaktionen angegeben. Sie umfaßt Kinetik, Gleichgewicht und Katalyse. Der Verfasser war bestrebt, möglichst umfassendes, in systematischer Weise geordnetes Material zu liefern, um dem experimentell arbeitenden Photochemiker den nötigen Stoff für die mathematische Bearbeitung seiner Versuche zu geben; dieser wird hier viele fertig durchgearbeitete Spezialfälle vorfinden. Besonderes Augenmerk wurde auf die einfachsten, in der Praxis am häufigsten auftretenden Fälle gelegt. Dem theoretischen Photochemiker ist eine Basis für die weitere Erforschung dieses Gebietes gegeben. Die theoretischen Ableitungen fußen auf folgenden photochemischen und optischen Grundgesetzen:

I. Für jeden Streifen der »photochemischen Absorption« ist die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der absorbierten monochromatischen Lichtmenge proportional. Der photochemische Temperaturkoeffizient und der Transformations- oder Auslösungskoeffizient bleiben im ganzen Gebiete jedes einzelnen Streifens, unabhängig von der Wellenlänge, konstant. (Das Grotthuss-van't Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz in seiner neuen quantitativen Fassung.)

II. Die photochemischen Prozesse folgen dem Additionsgesetze von Plotnikow, d. h. die Eigenschaften des gesamten Vorgangs summieren sich aus den Eigenschaften der reinen Lichtreaktionen und der reinen Dunkelreaktionen.

III. Die photochemischen Reaktionsbestandteile folgen dem Lichtabsorptionsgesetze von Beer.

IV. Bei der Ableitung wird angenommen, daß die Reaktionen in rechtwinkligen, mit planparallelen Platten versehenen Gefäßen, im monochromatischen, konstanten und parallelen Lichte unter ununterbrochenem, intensivem Rühren bei konstanter Temperatur stattfinden.

Die Buchstaben bedeuten in den folgenden Kapiteln:

v, V — das Volum des Reaktionsgemisches,

s, S — die vom Lichte getroffene Oberfläche des Reaktionsgemisches,

p — die Schichtdicke des Reaktionsgemisches,
$a, b, c \ldots$ — die Anfangskonzentrationen des reagierenden Reaktionskomponenten,
$M, m_1, m_2, m_3 \ldots$ — die Stoffmengen derselben, die entsprechend gleich va, vb, vc sind,
T — die Temperatur des Reaktionsgemisches,
t — die Zeit,
K_l — die Konstante der Lichtreaktionsgeschwindigkeit.
K_d — die Konstante der Dunkelreaktionsgeschwindigkeit,
W — die Reaktionsgeschwindigkeit,
J_0 — die Lichtintensität des in das Reaktionsgemisch eintretenden Lichtes, nach Abzug des reflektierten Teiles,
J_p — die Intensität des aus dem Reaktionsgemische, nach Durchgang durch die Schichtdicke p, austretenden Lichtes.
A — die absorbierte Lichtmenge $= s(J_0 - J_p)$;
i — die Lichtabsorptionskonstante nach dem Beerschen Gesetz:

$$J_p = J_0 e^{-ipc};$$

hieraus folgt die Konstante

$$i = \frac{\ln J_0 - \ln J_p}{pc},$$

wobei ln den nat. Log. und c die molare Konzentration bedeuten (s. Kap. 2, Teil II).

(Man kann den Wert der Funktion e^{-ipc} auch direkt aus entsprechenden Tabellen (s. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, 2. Auflage 1928, S. 346) entnehmen.)

Man kann das Beersche Gesetz auch in der Form

$$J_p = J_0 \, 10^{-\varepsilon pc}$$

angeben, wo ε den Extinktionskoeffizienten bedeutet. Ich möchte vorschlagen, ihn als »dekadische« Absorptionskonstante zu bezeichnen; seine Berechnung erfolgt mit Hilfe der dekadischen Logarithmen. Die Form des Reaktionsgefäßes ist in der Figur 189 abgebildet. Im inneren Gefäße befindet sich das Reaktionsgemisch; das äußere dient als Mantelraum für die Zirkulation der Thermostatflüssigkeit von konstanter Temperatur. Das Reaktionsgemisch befindet sich in stetiger Bewegung. Die Monochromasie kann auch durch Schottsche oder andere Glaslichtfilter LF_1 erreicht werden.

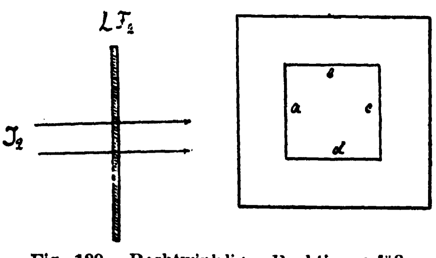


Fig. 189. Rechtwinkliges Reaktionsgefäß.

Der einfachste Fall einer photoaktiven Komponente mit einem Streifen der photochemischen Lichtabsorption.

1. Der erste Grenzfall — starke Lichtabsorption.

Wir nehmen an, daß die Dunkelreaktionsgeschwindigkeit null ist, und bezeichnen die Anfangskonzentration mit b, die Konzentrationsabnahme in der Zeit t mit x. Wir nehmen weiter an, daß der sich neu bildende Stoff farblos ist, d. h., daß die einwirkende Wellenlänge durch ihn nicht absorbiert wird, und daß unser photoaktiver Körper nur einen Streifen der photochemischen Absorption, ohne thermische Absorption, besitzt.

Dem Grundgesetze gemäß muß die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der absorbierten Lichtmenge proportional sein, so daß

$$-\frac{dM}{dt} = KA$$

ist, oder da $M = V(b - x)$ ist,

$$-\frac{dV(b-x)}{dt} = KA$$

oder

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = KJ_0 \frac{S}{V}\left(1 - e^{-ip(b-x)}\right),$$

weil $A = S(J_0 - J_p) = SJ_0(1 - e^{-ip(b-x)})$ für rechtwinklige Gefäße ist (s. S. 120). Da weiter $V = pS$ ist, so erhält unsere Differentialgleichung[1]) für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Form:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K\frac{J_0}{p}\left(1 - e^{-ip(b-x)}\right). \qquad (7)$$

Ehe wir diese Gleichung in ihrer allgemeinen Form integrieren, untersuchen wir die Eigenschaften einiger einfacherer Fälle näher. Es sind zwei Grenzfälle der sehr starken und der sehr schwachen Lichtabsorption denkbar. Im ersten Falle wird das ganze Licht schon in einer sehr dünnen Schicht vollständig absorbiert, und der übrige Raum stellt für die aktiven Strahlen einen Dunkelraum dar. Dieser Fall wird durch die Fig. 190 veranschaulicht.

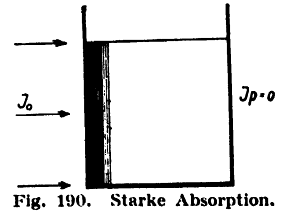


Fig. 190. Starke Absorption.

Mathematisch wird die große Absorption durch einen großen Wert von ipc charakterisiert. Je größer der Wert des Exponenten bei der

[1]) Von Wegscheider wurde eine Reihe von kinetischen Formeln auf der Grundlage abgeleitet, daß die Konzentrationsänderung nicht der im Gesamtvolumen absorbierten Lichtmenge, sondern der an einer beliebigen Stelle herrschenden Intensität proportional ist. Die Formeln ergeben in manchen Fällen von den unseren verschiedene Endresultate. Der sich dafür interessierende Leser wird auf die entsprechende Arbeit [Zeit. phys. Chem. **103**, 273 (1922)] hingewiesen.

Funktion e^{-x} ist, desto kleiner ist ihr eigener Wert; im Grenzfalle bei sehr großem x oder in unserem Falle i (bzw. ipc) strebt der Wert der Funktion der Null zu. Demzufolge erhält unsere Differentialgleichung für diesen Grenzfall — der starken Lichtabsorption — folgende einfache Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K\frac{J_0}{p}.$$

Auf der rechten Seite der Gleichung haben wir ausnahmslos konstante Faktoren; die Integration ergibt daher

$$-(b-x) = K\frac{J_0}{p}t + \text{Konst.};$$

bei $t = 0$ ist auch $x = 0$ und Konst. $= -b$,

und wir erhalten:

$$KJ_0 = \frac{px}{t} \quad \text{oder} \quad x = \frac{KJ_0 t}{p}. \tag{8}$$

Die letzte Gleichung können wir dahin auslegen, daß die sich im Lichte bildende Konzentration des neuen Stoffes proportional der Zeit wächst. Sie ist zugleich proportional der einwirkenden Lichtintensität und umgekehrt proportional der Schichtdicke, d. h.: je größer die Schichtdicke (oder der schädliche Dunkelraum) ist, desto geringer ist auch die Konzentration des sich bildenden Produkts. Die sich bildenden Stoffmengen müssen dagegen immer dieselben und von diesem Faktor unabhängig sein, weil $xV = m$ ist, und daraus folgt:

$$m = KSJ_0 t. \tag{9}$$

Wir erhalten das empirisch gefundene Lichtsummengesetz von Bunsen-Roscoe als einen Spezialfall des allgemeinen photochemischen Absorptionsgesetzes von Grotthuss-van't Hoff.

Es ist jedoch zu betonen, daß der lineare Verlauf selbstverständlich nicht unendlich lange dauern kann. Wird die Konzentration derart geschwächt, daß die Lichtabsorption über den ganzen Raum sich verbreitet, so ändert sich auch der Reaktionsverlauf.

In der Formel für x fehlt der Faktor v, das Volumen, d. h., daß eine Volumveränderung während des Reaktionsverlaufes, die z. B. infolge der Abpipettierung für Konzentrationsbestimmungen erfolgen kann, keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübt. Anders steht es, falls nicht das ganze Reaktionsvolum, sondern nur ein Teil von ihm bestrahlt wird. Dann wird die sich bildende Stoffmenge mit der Volumverminderung des bestrahlten Teiles auch abnehmen, und wir müssen, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, eine Korrektion in unsere Formel einführen. Bezeichnen wir mit S_1 die bestrahlte und mit S_2 die unbestrahlte Fläche des Reaktionsgemisches. Ihnen entsprechen die

Volumina v_1 und v_2. Das Anfangsvolum ist $v = v_1 + v_2$, die Fläche ist $S = S_1 + S_2$.

Die Reaktionsgleichung hat dann folgende Form:

$$\frac{v\,dx}{dt} = KJ_0S_1$$

oder nach Integration:

$$x = \frac{KJ_0S_1}{v}t.$$

Da $v = p\,(S_1 + S_2)$ ist, so wird:

$$x = \frac{KJ_0S_1t}{p(S_1 + S_2)} = \frac{KJ_0t}{p\left(1 + \frac{S_2}{S_1}\right)},$$

d. h., daß x mit der Verminderung der bestrahlten Fläche S_1 sich ebenfalls vermindern wird.

Statt $\frac{S_2}{S_1}$ können wir schreiben $\frac{pS_2}{pS_1} = \frac{v_2}{v_1}$ und demzufolge wird

$$x = \frac{KJ_0t}{p\left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right)} \quad \text{oder} \quad KJ_0 = \frac{px\left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right)}{t}.$$

Erfolgt die Volumabnahme infolge der Abpipettierung, so wird sich v_1 mit der Zeit verändern, was bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt werden muß.

2. Räumlich fortschreitende Lichtreaktionen.

Die im vorigen Kapitel abgeleitete Formel fußte darauf, daß sich das Reaktionsgemisch in stetiger Bewegung befand, und daß auf diese Weise jede Konzentrationsverschiedenheit sofort ausgeglichen wurde. Es fragt sich, wie wird sich der Reaktionsverlauf gestalten, wenn sich das Medium im Ruhezustand befindet? Ein Ausbleichen des Körpers durch die einwirkende Strahlung kann auch in festem Zustande erfolgen, wobei von einem Ausgleich der Konzentrationen keine Rede sein kann. Auch können wir das Reaktionsgemisch in Form einer Gallerte anwenden, wo auch keine Konvektionströme stattfinden; wir können endlich die Reaktion auch im flüssigen Zustande vor sich gehen lassen und die Versuchsanordnung derart gestalten, daß Konvektionsströme und Vermischung praktisch ausgeschaltet werden. In diesem Falle gestaltet sich der Reaktionsverlauf sehr einfach.

Das chemisch einwirkende Licht wird in sehr dünner Schicht vollständig absorbiert. Der Stoff bleicht aus. Da keine Vermischung eintritt, so bleibt die ausgebleichte Zone bestehen, und das Licht dringt weiter

in die nächste Schicht ein und bleicht die nächstliegende Zone; somit erfolgt ein allmähliches Vordringen des Lichtes in die Tiefe des Mediums. Da die Absorption sehr stark ist, so muß die Grenze zwischen dem entfärbten und dem noch nicht angegriffenen Teile ziemlich scharf ausfallen, und man kann das räumliche Fortschreiten der Reaktion meßbar verfolgen. Das einfallende Lichtbündel muß selbstverständlich nicht nur parallel, sondern auch im Querschnitt der Intensität nach konstant sein. Die Verhältnisse werden durch die Fig. 191 veranschaulicht. Die Reaktions-

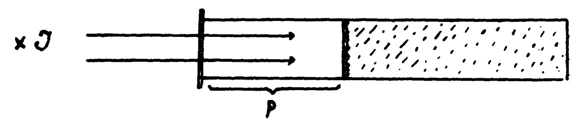


Fig. 191. Räumlich fortschreitende Lichtreaktion.

geschwindigkeit wird hier durch die pro Zeiteinheit zurückgelegte Strecke gemessen. Versuchen wir die entsprechende Formel abzuleiten. Betrachten wir den schmalen Streifen dp, in dem eine vollständige Lichtabsorption stattfindet. Das Volum dieses Streifens ist gleich

$$V = \mathrm{Sdp}.$$

Die in ihm enthaltene Stoffmenge ist gleich:

$$dM = C\,\mathrm{Sdp}.$$

Die von dieser Stoffmenge vollständig absorbierte Lichtmenge ist gleich:

$$A = SJ_0.$$

Daraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit gleich:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{C\,\mathrm{Sdp}}{dt} = KSJ_0$$

oder

$$dp = \frac{KJ_0}{C}\,dt.$$

Die Integration ergibt uns endgültig die Beziehung:

$$p = \frac{KJ_0}{C}\,t, \qquad (10)$$

d. h. die zurückgelegte Strecke ist der Zeit und der Lichtintensität proportional. Für gleiche Zeiten ist sie umgekehrt proportional der Konzentration des angewandten Stoffes. D. h.: Je mehr Stoff in demselben Volum enthalten ist, desto mehr Zeit bedarf das Licht, um vollständige Ausbleichung hervorzurufen.

Multiplizieren wir die beiden Seiten der Gleichung mit $S \times C$, so erhalten wir die Gleichung:

$$SpC = M = KJ_0St, \qquad (11)$$

d. h. wir erhalten die gesamte umgesetzte Stoffmenge *M*, die in dem Reaktionsvolumen enthalten ist, nach dem Ausbleichen der ganzen Strecke *p* in der Zeit *t*. Hätten wir das Reaktionsgemisch durch Rühren während des Reaktionsverlaufes vermischt wie früher, so hätten wir dasselbe Endresultat, nämlich dieselbe Menge *M* in derselben Zeit *t* erhalten.

Bisher fehlen strenge quantitative Messungen bei derartigen Reaktionen. Es wäre von Interesse, derartige Messungen an dazu geeigneten Körpern auszuführen. Von Plotnikow [1]) wurde ein derartiges räumliches Fortschreiten bei der Reaktion zwischen Brom und Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung zuerst untersucht. Die Grenze zwischen dem gefärbten und dem entfärbten Teil ist aber nicht scharf genug, um die Reaktion für die quantitativen Messungen und auch für Demonstrationszwecke zu verwerten.

Benrath und Schaffganz [2]) haben die Ausbleichung von $FeCl_3$ + Weinsäure in SiO_2-Gel näher untersucht und die von Plotnikow abgeleitete Formel bestätigt gefunden (besonders die Abhängigkeit von der Konzentration). Infolge der Lichtabsorption des Mediums selbst konnte der Verlauf nicht auf große Strecken verfolgt werden, er konnte aber unter Berücksichtigung dieser Absorption korrigiert werden. Als gute Untersuchungs- und Demonstrationsobjekte könnten noch die Reaktionen J_2 + Kaliumoxalat, Zyanin + Thiosynamin als Katalysator, Lauthsviolett und ähnliches vorgeschlagen werden. Auf der S. 317 ist die Apparatur für quantitative Untersuchungen derartiger Fälle beschrieben. Die Existenz derartiger Reaktionen wäre eine Unmöglichkeit, falls das Grotthuss-van't Hoffsche Gesetz ungültig wäre. Das könnte nach den Lazareffschen Versuchen als zweite experimentelle Bestätigung dieses Gesetzes angesehen werden.

3. Belichtung beim Durchfließen.

Wenn ein fließendes Reaktionsgemisch an irgendeiner Stelle belichtet wird, so wird die umgesetzte Menge von verschiedenen Faktoren wie Durchflußgeschwindigkeit, Belichtungsfläche und Reaktionsgeschwindigkeit abhängen. In der Fig. 192 ist ein rechteckiges Reaktionsgefäß, das von einer oder auch von zwei oder drei Seiten gleichzeitig belichtet werden kann, abgebildet. Der Zufluß der Flüssigkeit erfolgt von unten. Falls es sich um zwei Flüssigkeiten, die gemischt werden müssen, handelt, so treten die beiden Flüssigkeiten zuerst in eine runde Mischkammer ein, von wo aus sie in das Reaktionsgefäß gelangen. (s. dazu S. 318).

[1]) Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **78**, Heft 5 (1911).
[2]) Benrath u. Schaffganz, Zeit. phys. Chem. **103**, 139 (1922).

Bei der mathematischen Behandlung ist zu beachten, daß die Substanz nur während der Zeit des Vorbeifließens vor dem Belichtungsfenster der Lichtwirkung ausgesetzt ist, also um so kürzer, je schneller die Flüssigkeit sich bewegt, und daß es von dem Verhältnis des belichteten Volumens zu dem Gesamtvolumen der kreisenden Flüssigkeit abhängt, wie oft ein einzelnes Teilchen der Lichtwirkung ausgesetzt wird. Die Rechnung soll hier nicht durchgeführt werden.

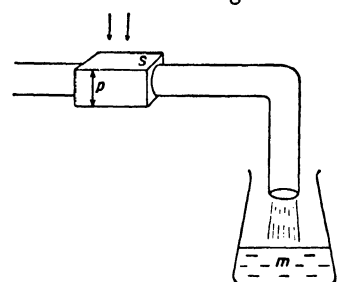


Fig. 192.
Durchfließen des Reaktionsgemisches.

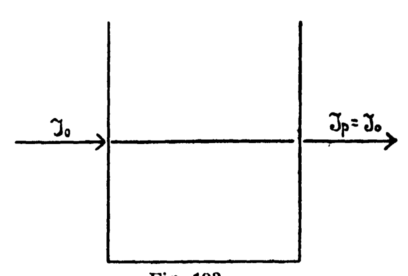


Fig. 193.
Intensitätsänderung bei schwacher Absorption.

4. Zweiter Grenzfall — sehr schwache Lichtabsorption.

Dieser Fall wird durch den sehr kleinen Wert von i charakterisiert, so daß die Lichtintensität nach dem Durchgange des Reaktionsgemisches praktisch als unverändert angesehen werden kann (s. Fig. 193).

Die Funktion e^{-x} wird in eine unendliche Reihe entwickelt:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{1 \cdot 2} - \frac{x^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \ldots$$

Für unseren Fall haben wir

$$e^{-ip(b-x)} = 1 - ip(b-x) + \frac{[ip(b-x)]^2}{1 \cdot 2} \ldots$$

Da i einen sehr kleinen Wert besitzt, so können wir uns mit dem ersten Gliede begnügen, und wir erhalten dann:

$$1 - e^{-ip(b-x)} = 1 - 1 + ip(b-x) = ip(b-x).$$

Unsere Gleichung 7 erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p} ip(b-x)$$

oder

$$-\frac{d(b-x)}{b-x} = KJ_0 i dt.$$

Nach dem Integrieren erhält man:

$$-\ln(b-x) = KJ_0 it + \text{Konst.}$$

für $t = 0$ ist $x = 0$,

$$\text{Konst.} = -\ln b.$$

Daraus folgt:

$$K J_0 i = \frac{\ln b - \ln (b - x)}{t}. \qquad (12)$$

Wir erhalten für diese Reaktion einen ähnlichen logarithmischen Ausdruck wie bei der entsprechenden Dunkelreaktion, doch ist die Konstante K mit J_0 und i zu multiplizieren. Da die beiden Faktoren konstant sind, so erhalten wir praktisch dieselbe Gleichung wie für die Dunkelreaktionen erster Ordnung.

Diese Formel erklärt uns auch, warum viele Forscher eine Übereinstimmung des Verlaufes der Lichtreaktionen mit dem der Dunkelreaktionen fanden und den falschen Schluß zogen, daß die Lichtreaktionen auch dem Massenwirkungsgesetz folgen. Sie hatten meist mit Reaktionen zu tun, die eine verhältnismäßig schwache Lichtabsorption besaßen und demzufolge sich unserem Grenzfalle näherten. Die geringen Abweichungen, die im Anfangsstadium eintreten müßten, konnten übersehen werden, so daß praktisch für die meisten Reaktionen mit schwacher, sogar mit mittlerer Absorption diese einfache Formel gültig ist.

5. Der normale Fall — mittelgroße Lichtabsorption.

Wir haben eben gesehen, daß bei starker Absorption der Reaktionsverlauf linear und bei schwacher logarithmisch ist. Im Falle der mittleren Absorption müssen wir demzufolge erwarten, daß anfangs die Reaktion einen linearen Verlauf besitzen wird, der allmählich in den logarithmischen übergeht. Diese Verhältnisse können durch

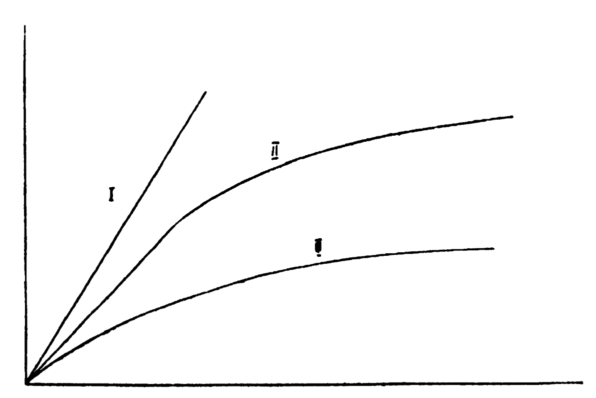


Fig. 194. Reaktionsverlauf bei starker (I), normaler (II) und schwacher (III) Absorption.

die Fig. 194 veranschaulicht werden. Die Kurven I und III stellen die Grenzfälle dar, die Kurve II den normalen Fall. Versuchen wir jetzt, die entsprechende theoretische Ableitung durchzuführen. Es

handelt sich hier um die Integration der Gleichung (7) auf S. 327. Zu diesem Zwecke schreiben wir sie auf folgende Weise:

$$-\int \frac{d(b-x)}{1-e^{-ip(b-x)}} = \int \frac{KJ_0}{p}\,dt.$$

Bekanntlich ist

$$\int \frac{dy}{a+be^{ky}} = \frac{1}{ak}\left[ky - \ln\left(a+be^{ky}\right)\right] + \text{Konst.}$$

Für unseren Fall sind:

$$a = 1, \quad b = -1, \quad k = -ip, \quad y = b-x \qquad \text{zu setzen.}$$

Daraus folgt

$$\int \frac{d(b-x)}{1-e^{-ip(b-x)}} = -\frac{1}{ip}\left[-ip(b-x) - \ln\left(1-e^{-ip(b-x)}\right)\right] + \text{Konst.}$$

oder

$$-\frac{KJ_0}{p}t = \frac{1}{ip}\left[ip(b-x) + \ln\left(1-e^{-ip(b-x)}\right)\right] + \text{Konst.}$$

Da bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist, so ist Konst. $= -\frac{1}{ip}\left[ipb + \ln(1-e^{-ipb})\right]$.

Demzufolge ist

$$iJ_0K = \frac{ip[b-(b-x)] + \ln\frac{1-e^{-ipb}}{1-e^{-ip(b-x)}}}{t}$$

$$= \frac{ipx + \ln\frac{1-e^{-ibp}}{1-e^{-ip(b-x)}}}{t} \qquad (13)$$

oder

$$iJ_0K = \frac{ip(x_2-x_1) + \ln\frac{1-e^{-ip(b-x_1)}}{1-e^{-ip(b-x_2)}}}{t_2-t_1} \qquad (14)$$

Wie ersichtlich, besteht unsere Gleichung aus zwei Teilen, einem linearen und einem logarithmischen, wie es auch zu erwarten war. Nehmen wir i sehr groß an, so ist $e^{-ip(b-x)} = 0$ zu setzen und die Gleichung verwandelt sich in:

$$KJ_0 = \frac{p(x_2-x_1)}{t_2-t_1}.$$

Ist dagegen i sehr klein, so kann das erste Glied vernachlässigt, die Exponentialfunktion auf übliche Weise in eine Reihe entwickelt und nur das erste Glied davon benutzt werden; dann erhalten wir wie früher

$$KJ_0 i = \frac{\ln(b-x_1) - \ln(b-x_2)}{t_2-t_1}.$$

Es sei nebenbei bemerkt, daß wir bei der Berechnung der Gleichungen (13) und (14) die Zahlenwerte für die Exponentialfunktion aus Tabellen in der Photochemischen Versuchstechnik S. 346 entnehmen können.

6. Reaktion in einer Lamelle.

Vorher hatten wir den Spezialfall betrachtet, wo das Licht von einer dünnen Schicht vollständig absorbiert wird, und als Endresultat eine Gleichung erhalten, die der alten empirischen Bunsen-Roscoeschen Formulierung gleich ist.

Jetzt betrachten wir den Fall, wo die Reaktion in einer sehr dünnen Schicht vor sich geht und mit schwacher Absorption verbunden ist, wie es z. B. bei photographischen Platten, Lichtpauspapieren usw. der Fall ist. Die allgemeine Gleichung

$$-\frac{v(d(b-x))}{dt} = KSJ_0[1 - e^{-ip(b-x)}]$$

können wir ebenso vereinfachen wie bei dem Fall der schwachen Absorption, weil hier p sehr klein ist und deshalb das Produkt ipc auch.

Wir erhalten dann, wenn wir die Exponentialform benutzen:

$$b - x = b \cdot e^{-kiJ_0t} \quad \text{oder} \quad x = b[1 - e^{-kiJ_0t}].$$

Wenn noch die Belichtungszeit t sehr klein genommen wird, d. h. iJ_0t auch sehr klein ist, so können wir wieder durch die Reihenentwicklung die Formel vereinfachen und erhalten

$$x = kibJ_0t. \tag{15}$$

Da k, i, b konstante Faktoren sind, so bekommen wir wieder das Bunsen-Roscoesche Gesetz der Lichtsumme, das sich aber von der früheren Form 8 und 9 S. 328 darin unterscheidet, daß hier noch die Lichtabsorptionskonstante i und die Konzentration b als Faktoren hinzukommen. Diese Unterschiede der beiden Ausdrücke des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes für starke und schwache Absorptionen in dünnen Schichten werden meist nicht berücksichtigt, was natürlich zu verschiedenen Unstimmigkeiten und Mißverständnissen führen muß.

7. Spiegelwirkung.

Stellt die dem einfallenden Lichte gegenüberliegende Wand einen Spiegel dar, so erhalten wir folgende Erscheinungen:

Ein Lichtstrahl durchdringt die Reaktionsschicht und wird durch die Spiegeloberfläche nicht durchgelassen, sondern zurückgeworfen. Er muß zurückkehren und dieselbe Reaktionsschicht nochmals, im ganzen also zweimal passieren. Dementsprechend müssen wir statt p in der Exponentialformel $2p$ einsetzen, unter der Annahme, daß der Spiegel 100% reflektiert.

Die allgemeine Gleichung (7) erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = K\frac{J_0}{p}\left[1 - e^{-2ip(b-x)}\right].$$

Die Integration auf die oben beschriebene Weise ergibt uns demzufolge:

$$2iJ_0K = \frac{2ipx + \ln\frac{1 - e^{-2ipb}}{1 - e^{-2ip(b-x)}}}{t}.$$

In dem Grenzfall der sehr starken Lichtabsorption erhalten wir:

$$J_0K = \frac{px}{t} \quad \text{oder} \quad x = \frac{J_0Kt}{p},$$

d. h. wir erhalten keinen Unterschied im Endresultat; die Spiegeloberfläche bringt keine Veränderungen hervor.

Im zweiten Grenzfalle der sehr schwachen Lichtabsorption erhält die Endformel folgende Gestalt:

$$2iJ_0K = \frac{\ln b - \ln(b-x)}{t}.$$

In diesem Falle erfolgt eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit; die Lichtenergie wird vollständiger ausgenutzt. Das muß bei der Apparatenkonstruktion beachtet werden. Bei starker Lichtabsorption ist es zweckmäßiger, mit dünnen Schichten zu arbeiten, da eine Vergrößerung der Schichtdicke nur den schädlichen Dunkelraum vergrößert und die Konzentration des gebildeten Stoffes verringert. Bei schwacher Lichtabsorption muß man eine Spiegelwand anwenden, da sie die Ausnutzung der Lichtenergie vergrößert. Am zweckmäßigsten ist es, doppelwandige zylindrische Reaktionsgefäße, bei denen die Lichtquelle in der Mitte (im Innern) sich befindet, zu verwenden. Die Außenwand muß versilbert werden, um keinen Austritt des Lichtes nach außen zu gestatten, wodurch eine maximale Ausnutzung der Lichtenergie erzielt wird. Diese versuchstechnischen Angaben müssen bei der Konstruktion von Apparaten, die zur Herstellung chemisch-wirtschaftlicher Produkte auf photochemischem Wege dienen sollen, grundlegend sein. Eine geringere Reflexion des Lichtes erfolgt auch von den Glaswänden ohne Spiegel, so daß eigentlich immer eine geringe Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist, die um so geringeren Einfluß ausübt, je stärker die Lichtabsorption ist. In der Literatur findet man Versuche beschrieben, die mit zwei hintereinander aufgestellten planparallelen Gefäßen ausgeführt werden; die Beleuchtung erfolgt von beiden Seiten. Auf diese Weise wollte man ein homogenes Lichtfeld erreichen. Man kann dies tatsächlich durch die Wahl bestimmter Konzentrationen erreichen, aber das Feld wird infolge der Konzentrations-

veränderung während des Reaktionsverlaufs sofort inhomogen, und eine mathematische Bearbeitung der Versuche wird dadurch nur erschwert. Einen praktisch-technischen Nutzen hat diese Versuchsanordnung auch nicht, weil sie mehr Reaktionsflüssigkeit erfordert als die Spiegelmethode. Ebensowenig vorteilhaft ist es, durch Einschalten mehrerer Reaktionsgefäße hintereinander eine vollständigere Ausnutzung des einwirkenden Lichtes herbeiführen zu wollen.

Der Vorteil der Spiegelmethode besteht eben darin, daß man unter Beibehaltung derselben Versuchsbedingungen, wie Flüssigkeitsquantum und Reaktionsgefäß, durch die Spiegelung des Lichtes eine Vergrößerung des photochemischen Effektes erzielt.

Da aber die Spiegel tatsächlich etwa 60—50% reflektieren, so sind in die Formel entsprechende Korrektionen einzuführen, wobei man berücksichtigen muß, daß man die Exponentialfunktionen nicht summieren [1]) darf.

8. Zylindrische Reaktionsgefäße.

Die bisher abgeleiteten Gleichungen sind nur für rechtwinklige Gefäße gültig. Nimmt man zylindrische Gefäße, so wird die Sachlage komplizierter. Betrachten wir ein einfaches Beispiel. Das zylindrische

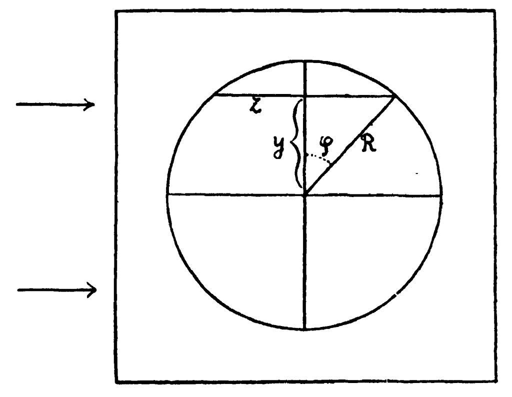


Fig. 195.

Reaktionsgefäß befindet sich in einem rechtwinkligen Mantelgefäße (s. Fig. 195), das die Thermostatenflüssigkeit enthält. Diese möge praktisch denselben Brechungsindex haben wie die Reaktionsflüssigkeit. Die parallelen Lichtstrahlen durchwandern die Reaktionsflüssigkeit in verschiedenen Schichtdicken Z.

[1]) Vgl. Wegscheider, l. c. cit. S. 284.

Aus der Zeichnung erhält man:

$$\frac{Z}{2} = R \sin \varphi$$

oder

$$Z = 2 R \sin \varphi = 2 \sqrt{R^2 - y^2}$$
$$y = R \cos \varphi$$
$$dy = - R \sin \varphi \, d\varphi.$$

Die Lichtabsorption a längs Z ist:

$$a = J_0 [1 - e^{-iz(b-x)}] = J_0 [1 - e^{-i(b-x)2\sqrt{R^2-y^2}}].$$

Die gesamte Lichtabsorption im Zylinder der Höhe h ist:

$$A = \int_{-R}^{+R} J_0 [1 - e^{-i(b-x)2\sqrt{R^2-y^2}}] \, dy \cdot h$$

oder

$$A = 2 J_0 h \int_0^R [1 - e^{-2i(b-x)\sqrt{R^2-y^2}}] \, dy$$

oder

$$A = 2 J_0 R h \int_0^{\pi/2} [1 - e^{-2i(b-x)R \sin \varphi}] \sin \varphi \, d\varphi$$

$$e^{-2i(b-x)R \sin \varphi} = 1 - 2 i (b - x) R \sin \varphi + \frac{[2i(b-x) R \sin \varphi]^2}{1 \cdot 2} - \frac{[2i(b-x) R \sin \varphi]^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdots$$

Daher $A = 4 J_0 i R^2 h (b - x) \int_0^{\pi/2} \left[\sin^2 \varphi - \frac{2iR(b-x)}{1 \cdot 2} \sin^3 \varphi + \cdots\right] d\varphi.$

Nehmen wir i sehr klein an und beschränken uns dann auf das erste Glied, so erhalten wir, da

$$\int_0^{\pi/2} \sin^{2n} \varphi \, d\varphi = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots 2n} \cdot \frac{\pi}{2}$$

und n in unserem Falle gleich Eins ist:

$$A = 4 J_0 i R^2 h (b - x) \frac{\pi}{4} = R^2 \pi h J_0 i (b - x).$$

Da nun $R^2 \pi h = V$ das Volumen des Zylinders ist, so erhalten wir für die gesamte absorbierte Lichtmenge den Wert:

$$A = V J_0 i (b - x).$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung wird demzufolge

$$- \frac{V d(b-x)}{dt} = K V J_0 i (b - x).$$

Daraus folgt:

$$K J_0 i = \frac{\ln b - \ln (b - x)}{t}$$

Wir haben somit unter den vorausgesetzten Bedingungen dieselbe Gleichung wie früher (S. 333, Formel 12) erhalten. Da wir bei der Ableitung uns auf das erste Glied der Reihe beschränkt haben, so ist die Gleichung nur für den Grenzfall der sehr schwachen Lichtabsorption gültig.

Ist der äußere Mantel auch zylindrisch, oder sind die Brechungsindices der beiden Flüssigkeiten verschieden, oder gibt es überhaupt keinen äußeren Mantel, so sind die Verhältnisse viel komplizierter und schwer mathematisch zu berechnen. Nur wenn der äußere Mantel einen breiten Zylinder darstellt, werden wir praktisch dieselben Verhältnisse vor uns haben.

Je stärker die Absorption, desto mehr Reihenglieder müssen wir heranziehen, und desto komplizierter gestaltet sich die Integration.

Bei sehr starker Lichtabsorption wird die Absorption a längs Z:

$$a = J_0$$

Die Beleuchtungsoberfläche ist gleich $\pi R h$, demzufolge ist die gesamte Lichtabsorption

$$A = \pi R h J_0.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält folgende Gestalt:

$$-\frac{V d(b - x)}{dt} = K \pi R h J_0.$$

V ist aber gleich $\pi R^2 h$, daraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K J_0}{R} \text{ oder } x = \frac{K J_0 t}{R}. \qquad (16)$$

Wir erhalten wieder die Gleichung 8, bei der statt p der Radius R als Schichtdicke eingesetzt ist.

Wie ersichtlich, sind für die beiden Grenzfälle unter den oben angeführten Versuchsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen denen der rechtwinkligen Gefäße gleich.

Diese theoretischen Ergebnisse sind für die experimentellen Untersuchungen von praktischem Wert, denn sie geben uns die Versuchsbedingungen an, bei denen die einfachen Formeln anwendbar sind.

9. Filterwirkung.

Unsere bisherigen Ableitungen fußten auf der Annahme, daß der sich bildende Stoff gegenüber dem einwirkenden Lichte farblos ist und somit optisch keine Hindernisse in den Weg stellt. In der Praxis hat man aber auch mit Fällen zu tun, bei denen der sich bildende

Körper ebenfalls gefärbt ist und dabei das einwirkende Licht absorbiert, oder man ist gezwungen, in das Reaktionsgemisch andere Stoffe einzuführen, die ebenfalls die aktiven Strahlen absorbieren.

In beiden Fällen wird das aktive Licht geschwächt und demzufolge der Reaktionsverlauf stark beeinflußt. Es handelt sich nun darum, diesen veränderten Reaktionsverlauf zu bestimmen.

Die Lichtfilterwirkung kann durch äußere oder durch innere Filter erfolgen.

Bei den äußeren Lichtfiltern befindet sich die lichtabsorbierende Lösung in dem äußeren Mantelgefäß und ergibt eine reine Schichtwirkung. Bei inneren Lichtfiltern wird das Absorbens in das Reaktionsgemisch selbst eingeführt, kann aber mitunter auch an der Reaktion teilnehmen oder dieselbe katalytisch beeinflussen.

1. Äußere Lichtfilter.

Bezeichnen wir die Schichtdicke des Mantelgefäßes durch p_1, die Konzentration des angewandten lichtabsorbierenden Körpers durch a, seine Absorptionskonstante durch i_1. Dann wird das einfallende Licht von J_0 bis J_{p_1} geschwächt, wobei

$$J_{p_1} = J_0 \cdot e^{-i_1 p_1 a}$$

ist. In das Reaktionsgemisch tritt das Licht mit der Intensität J_{p_1} ein; die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung behält die frühere Gestalt, es ist nur J_0 durch J_{p_1} zu ersetzen. Wird die Lichtfiltersubstanz im Lichte verändert, so muß noch in die Gleichung eine entsprechende Korrektion eingeführt werden.

Erfolgt ein Ausbleichen der Lichtfiltersubstanz, so wird das auf die Lichtreaktion einwirkende Licht immer stärker und ruft dementsprechend eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Dieses Anwachsen erfolgt bis zu einem gewissen Maximum; von da ab erfolgt aber ein stetiges Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Da diese komplizierten Fälle in der Praxis wohl kaum eintreten, so kann die nähere theoretische Bearbeitung derselben hier unterbleiben.

2. Innere Lichtfilter.

a) Konstante Lichtfilter.

Bringen wir die Filtersubstanz in das Reaktionsgemisch ein, so wird der Reaktionsverlauf viel komplizierter, da das einfallende Licht von beiden Körpern — der photochemisch aktiven Komponente und dem Lichtfilterkörper — absorbiert und zwischen ihnen verteilt wird. Die Aufgabe besteht darin, den Teil, der von dem photochemisch aktiven Körper absorbiert wird, zu bestimmen.

Bezeichnen wir mit A das von der photochemisch aktiven Komponente absorbierte Licht, so ist

$$A = J_0 [1 - e^{-ip(b-x)}].$$

A' sei das von der Lichtfilterlösung absorbierte Licht:

$$A' = J_0 [1 - e^{-i_1 pa}]$$

(i_1 bedeutet die entsprechende Absorptionskonstante und a die Konzentration). Vermischen wir diese beiden Körper, so erhalten wir eine größere Absorption, als es den beiden Körpern einzeln entspricht. Die Gesamtabsorption ist nämlich nicht etwa

$$A + A_1 = J_0 [2 - e^{-i_1 pa} - e^{-ip(b-x)}],$$

sondern vielmehr

$$A_0 = J_0 [1 - e^{-i_1 pa - ip(b-x)}].$$

Die Ableitung dieser Formel ist die folgende: Haben wir eine Reihe absorbierender Körper mit den Konzentrationen $a_1, a_2, \ldots$ und entsprechenden Absorptionskonstanten $i_1, i_2, \ldots$ so ist nach Beer:

$$-\frac{dJ}{dp} = J(i_1 a_1 + i_2 a_2 \ldots i_n a_n).$$

Die Integration ergibt

$$J_p = J e^{-p(i_1 a_1 + i_2 a_2 \cdots i_n a_n)}.$$

Daraus folgt für A

$$A = J[1 - e^{-p(i_1 a_1 + i_2 a_2 \cdots i_n a_n)}]. \tag{17}$$

Jetzt müssen wir die Verteilung des gesamten absorbierten Lichtes auf die beiden Bestandteile bestimmen. Wir bezeichnen das von dem ersten Bestandteile — der photoaktiven Komponente — absorbierte Licht durch q und das von dem Lichtfilter absorbierte durch q_1 und nehmen an, daß die Lichtverteilung nach dem Verhältnis der Lichtabsorptionskonstanten vor sich geht, d. h. daß:

$$q = J_0 \frac{i(b-x)}{i_1 a + i(b-x)} [1 - e^{-i_1 pa - ip(b-x)}] \tag{18}$$

$$\text{und } q_1 = \frac{i_1 a}{i_1 a + i(b-x)} J_0 [1 - e^{-i_1 pa - ip(b-x)}]$$

ist. Die Prüfung der Formel könnte nach zwei Richtungen vorgenommen werden. Erstens kann man eine (reine oder photokatalytische) Lichtreaktion nehmen, deren Verlauf gut bekannt ist, und zu der eine Lichtfiltersubstanz zugesetzt wird. Die Änderung des Reaktionsverlaufs muß dann nach dieser Verteilungsformel vor sich gehen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit folgenden Wert hat:

$$-\frac{Vd(b-x)}{dt} = KSq.$$

Zweitens kann man die Fluoreszenz zu Hilfe nehmen und ihre Abschwächung beim Zusatz solcher Filtersubstanz bestimmen. In beiden Fällen muß man damit rechnen, daß die Filtersubstanz zugleich auch als Desaktivator wirken kann, was die Messung sehr erschwert, aber nicht unmöglich macht. Auf Veranlassung des Verfassers [1]) wurde solche Prüfung nach der Fluoreszenzmethode ausgeführt und auch tatsächlich eine Desaktivierung, d. h. Auslöschung der Fluoreszenz durch die Filtersubstanz infolge von Stößen zweiter Art festgestellt; trotzdem konnte gezeigt werden, daß in den angewandten Grenzen der Absorptionsverhältnisse die einfache Formel stimmte. Es wäre aber erwünscht, weitere Prüfungen bei noch größeren Unterschieden in den Absorptionsverhältnissen beider Komponenten anzustellen.

10. Lichtschwächung durch Trübung und Klärung durch Zirkulationsfiltration.

Die Lichtschwächung kann auch dadurch hervorgerufen werden, daß der sich bildende Körper in dem Lösungsmittel unlöslich ist und in Gestalt einer feinen Trübung ausfällt. Durch diese wird das Licht zerstreut und geschwächt; sie kann dazu auch noch gefärbt sein und das Licht thermisch absorbieren. Erfolgt die Lichtschwächung bei wachsender Trübung nach dem Beerschen Gesetze (s. S. 121), so kann mit Vorsicht die obige Formel angewandt werden. Es ist aber anzunehmen, daß die Verhältnisse sich meist viel komplizierter gestalten, und demzufolge müssen auch entsprechende Korrektionen an der Formel angebracht werden. Derartige Fälle kommen in der Praxis sehr oft vor, aber der Einfluß der Zerstreuung wurde bisher meist nicht berücksichtigt. Als Folge davon muß ein scheinbares Abweichen vom Grothussschen Gesetze eintreten.

Um dauernde Untersuchungen unter diesen Bedingungen machen zu können, muß man Zirkulationsmethoden anwenden, die es gestatten, die Niederschläge abzufiltrieren. Im Institut des Verfassers wurden von dem Ing. Vračun zwei Methoden ausprobiert, die befriedigende Resultate ergaben. Die erste basiert auf der Anwendung der Zentrifugal(T-Rührer)-Pumpe nach Stolzenberg (s. Katalog F. Köhler, Leipzig), die eine starke Saug- und Pumpkraft hat, falls sie mit einem starken Motor von etwa $^1/_2$ PS getrieben wird, und die in ihrer Konstruktion einfach und billig ist. Ihr Ende wird mit dem Belichtungsgefäß verbunden, die getrübte Flüssigkeit wird in einen Büchnertrichter, dessen unteres Ende mit dem Belichtungsgefäß ver-

[1]) J. Plotnikow u. K. Weber, Zeit. Elektrochem. **34**, 316 (1928); K. Weber, Zeit. phys. Chem. **13**, 19, 30 (1932); Zeit. Elektrochem. **36**, 26 (1930); J. Plotnikow, Zeit. Elektrochem. **35**, 432 (1929); Abderhald. Handb. Heft 323 S. 1894 (1930).

bunden ist, hinaufgepumpt. So erfolgt eine Zirkulation der Reaktionsflüssigkeit, die an einer Stelle belichtet und an einer anderen filtriert wird. Sammelt sich zu viel Niederschlag auf dem Filter, so ersetzt man ihn durch einen neuen. Die andere Methode basiert auf der Anwendung der Wasserstrahlpumpe. Wird das Belichtungsgefäß mit einem Filtergefäß verbunden und das letztere mit einem Reservoir, das mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert wird, so geht die trübe Flüssigkeit durch den Filter und sammelt sich in dem Reservoir an. Sobald sich dort genügend Flüssigkeit angesammelt hat, hebt sich ein Schwimmer mit einem Ventilpfropfen; dadurch wird das Evakuieren eingestellt und die Pumpe mit der Außenluft verbunden. Die angesammelte Flüssigkeit fließt in ein zweites Reservoir und dann in das Belichtungsgefäß zurück. Dann schließt der Schwimmer die Ausflußstelle wieder, das Ventil verbindet das erste Reservoir mit der Pumpe, und das Spiel beginnt von neuem. Diese Methode arbeitet stoßweise, dafür erfordert sie keine besonderen Vorrichtungen wie Motor und Zentrifugalpumpe und läßt sich mit Laboratoriumsmitteln leicht durchführen. Wird die Flüssigkeit genügend klar filtriert, so kann man die geringen Lichtabschwächungen ignorieren und die Formel für den Fall des Durchfließens mit entsprechender Korrektion für die langsame Abnahme der Konzentration der Reaktionskomponenten anwenden.

11. Lichtreaktion, die von einer Dunkelreaktion begleitet wird.

Nach dem Prinzip der Addition müssen die Eigenschaften eines Vorgangs, der aus einer Lichtreaktion und einer Dunkelreaktion besteht, sich einfach summieren, d. h. sich additiv verhalten. Dementsprechend müssen auch die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten zusammengestellt werden.

Nehmen wir als einfachsten Fall eine Dunkelreaktion erster Ordnung an, deren Differentialgleichung gleich:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_d (a-x)$$

ist, und die durch das Licht beschleunigt wird. Die Beschleunigung erfolgt auf Kosten der absorbierten Energie und stellt einen neuen Vorgang dar. Wäre die Dunkelreaktion nicht vorhanden, so wäre die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung gleich:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right].$$

Da aber eine solche vorhanden ist und die beiden Prozesse gleichzeitig und unabhängig voneinander verlaufen, so muß die Reaktions-

geschwindigkeitsgleichung des gesamten Vorgangs folgende Gestalt annehmen:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right] + K_d(a-x). \qquad (19)$$

Betrachten wir die Grenzfälle näher:

a) Starke Absorption.

Die Exponentialfunktion ist angenähert Null. Dann wird

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ_0}{p} + K_d(a-x).$$

Die Integration ergibt

$$x = \frac{\left[\frac{KJ_0}{p} + K_d a\right]\left[1 - e^{-K_d t}\right]}{K_d} \qquad (20)$$

oder

$$KJ_0 = K_d p\left[\frac{x}{1 - e^{-K_d t}} - a\right]. \qquad (20a)$$

Je nach den Versuchsbedingungen kann die eine oder die andere Formel zur Prüfung der Versuche dienen. Ist man imstande, die Lichtreaktionskonstante K zu bestimmen, so verwendet man die Formel (20); ist das nicht der Fall, so benutzt man die Formel (20a) und bestimmt auf diese Weise K. In den beiden Fällen muß aber K_d der Dunkelreaktion im voraus experimentell bestimmt werden.

b) Sehr schwache Absorption.

Nach der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion erhalten wir

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = [KJ_0 i + K_d](a-x).$$

Die Integration ergibt die Gleichung:

$$[KJ_0 i + K_d] = \frac{\ln \frac{a}{a-x}}{t} \qquad (21)$$

(falls bei $t = 0$, $x = 0$ ist).

In diesem Fall tritt das additive Verhalten deutlich zutage und läßt sich leicht experimentell nachprüfen. Bei niedrigen Temperaturen und großer Lichtintensität überwiegt die Lichtreaktion derart, daß die Dunkelreaktion, d. h. K_d praktisch gleich Null gesetzt werden kann, und wir erhalten die Konstante K für die Lichtreaktion und können auch ihren Temperaturkoeffizienten bestimmen. Bei schwachen Lichtintensitäten und hohen Temperaturen überwiegt wiederum die Dunkelreaktion. Ist $J_0 = 0$, so erhalten wir K_d. In dem Falle, wo aus irgendwelchen Gründen eine tiefe Temperatur nicht verwendet werden kann, bestimmt man die Gesamtkonstante und die Dunkelreak-

tionskonstante. Die Differenz der beiden ergibt K, die Konstante der reinen Lichtreaktion.

Auf dieselbe Weise kann auch der Temperaturkoeffizient der reinen Lichtreaktion bestimmt werden. Man bestimmt die Konstante des Gesamtvorgangs bei einer Temperatur T_1, sie sei $[KJi + K_d]^1$, und ziehen den Wert $K^1{}_d$, den man besonders bestimmt, ab. Man erhält dann K^1Ji. Auf dieselbe Weise erhält man den Wert K^2Ji für die Temperatur T_2. Aus diesen zwei Werten ergibt sich der Temperaturkoeffizient pro 10° für die reine Lichtreaktion

$$\text{T. K.} = \frac{K^2}{K^1}$$

falls $T_2 - T_1 = 10^0$ ist.

Die Spiegelwand erhöht wiederum die Geschwindigkeit der Lichtreaktion bei sehr schwachen und mittleren Lichtabsorptionen. Bei starker Absorption übt sie selbstverständlich keine Wirkung aus. In komplizierten Fällen wird analog verfahren, indem man die Lichtreaktionsgleichungen zu der Dunkelreaktionsgleichung addiert. Die Reaktionsgleichungen sind dabei nur komplizierter, und wir stehen vor der Wahl, dieselben direkt zu integrieren, oder durch technische Manipulationen, wie Erhöhung der Konzentration einiger Komponenten usw., die zu lösenden Gleichungen nach Möglichkeit zu vereinfachen.

Gewöhnlich wird das Additionsgesetz so angewandt, daß man den Dunkelverlauf von dem Gesamtverlauf einfach abzieht, was streng formal unzulässig ist. Wenn aber der Unterschied der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen groß ist und die Lichtreaktion stark überwiegt, wird der Fehler bei dieser Rechenmethode nicht groß sein. Besser ist es, wenn es nur technisch möglich ist, die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei irgendeiner Temperatur und Intensität einzeln zu bestimmen, mit ihrer Hilfe die Formel für den Gesamtverlauf abzuleiten und mit den direkten Messungen zu vergleichen. Dann kann man eine volle Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Resultate erwarten, falls keine störenden Beeinflussungen in Form von Autokatalyse, Autodesaktivierung usw. auftreten. Ist einmal eine Übereinstimmung erreicht, so kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dunkelreaktion auch für andere Temperaturen durch Extrapolation bestimmen, in den Gesamtverlauf bei anderen Temperaturen und Intensitäten einsetzen und auf diese Weise den Reaktionsverlauf der reinen Lichtreaktion rekonstruieren.

Ist der Mechanismus der Lichtreaktion ein anderer oder bilden sich auch andere Endprodukte, so gestaltet sich die mathematische Bearbeitung derartiger Fälle viel komplizierter.

IV.

Photochemische Gleichgewichte und Katalyse.

Allgemeines.

Die reversibelen photochemischen Prozesse bestehen aus zwei entgegengesetzt gerichteten Vorgängen, die durch das Licht nach der einen oder nach der anderen Seite hin solange verschoben werden, bis sich ein »stationäres« Gleichgewicht einstellt. Hört der Lichtenergiestrom auf, so kehrt auch das System in seine frühere Lage zurück. Mit anderen Worten: zur Unterhaltung des photochemischen Gleichgewichtes muß ständig Energie verbraucht werden. Es können entweder die beiden einander entgegengesetzten Teilvorgänge Lichtreaktionen sein, oder der eine Teilvorgang stellt eine Dunkelreaktion dar. Beim Verschieben des Gleichgewichts im Lichte kann sich ein neues Gleichgewicht bilden, dessen Energieinhalt größer ist als der des Anfangszustandes.

Wir erhalten somit eine Aufspeicherung der räumlich fortschreitenden Lichtenergie in Gestalt der transportablen chemischen Energie.

Je vollständiger die Aufspeicherung ist und je langsamer die Rückwandlung erfolgt, einen desto wertvolleren Akkumulator der Lichtenergie stellt unser photochemisches System dar. Im Grenzfall erfolgt die Verschiebung des Gleichgewichtes bis zur vollständigen Umsetzung in einen neuen Körper mit größerem Energievorrat, dessen Rückwandlung praktisch unendlich lange dauert oder durch Ausscheiden einiger Reaktionskomponenten unmöglich wird. Wir haben es in diesem Falle mit einem scheinbar irreversiblen, aber arbeitspeichernden Prozesse zu tun.

Das nähere Erforschen der arbeitspeichernden (besonders organischen) Prozesse ist von großer Wichtigkeit. Es wäre interessant zu sehen, wie man die Gleichgewichtszustände mit den vielen Kettenreaktionen interpretieren könnte.

Das weiter unten angeführte Material ist in eine Reihe großer Kapitel eingeteilt: die Kapitel a, b, c behandeln den Gleichgewichtszustand selbst, und das Kapitel d die Kinetik des Reaktionsverlaufs bis zum Gleichgewichtszustand. Wird dieser Prozeß von irgendwelchen nicht umkehrbaren Dunkelvorgängen oder auch irreversiblen arbeitleistenden Lichtreaktionen begleitet, so wird der Gleichgewichtszustand gestört und die Umkehrbarkeit des Vorganges wird dadurch aufgehoben.

Im Kapitel e wird die photochemische Katalyse behandelt.

a) Gleichgewichtszustand.

Wir können die photochemischen Gleichgewichte in drei Klassen teilen. In der ersten werden die Fälle, bei denen der erste Teilvorgang eine Lichtreaktion und der zweite eine Dunkelreaktion ist, behandelt.

Wir werden sie kurz als Dunkel-Licht-Gleichgewichte bezeichnen. Zu der zweiten gehören die Fälle, bei denen beide Teilvorgänge Lichtreaktionen darstellen, und die wir kurz als reine Lichtgleichgewichte bezeichnen. Zu der dritten gehören die sogenannten »falschen« photochemischen Gleichgewichte. Die Bedeutung der Buchstaben bleibt die frühere; es soll noch Q die Gleichgewichtskonstante und $b - y$ bzw. $a + y$ die Konzentrationen im Gleichgewichtszustand, K_l die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante und K_d die Dunkelreaktionsgeschwindigkeitskonstante bedeuten.

I. Dunkel-Licht-Gleichgewichte.

1. Der einfachste Fall: eine photoaktive Komponente.

In diesem Falle tritt in beiden Teilvorgängen nur eine Reaktionskomponente auf; der eine Vorgang stellt eine reine Lichtreaktion und der andere eine reine Dunkelreaktion erster Ordnung dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Vorgangs ist bekanntlich gleich:

$$\frac{-v\,d(b-x)}{dt} = K_l J S\left[1 - e^{-ip(b-x)}\right]$$

und die des zweiten gleich:

$$\frac{d(a+x)}{dt} = K_d(a+x),$$

wo b die Anfangskonzentration des sich im Lichte zersetzenden und a die des sich bildenden Körpers bedeuten.

Der sich bildende Körper a absorbiert die chemisch einwirkenden Strahlen nicht. Die beiden Vorgänge sind einander entgegen gerichtet. Bei einem bestimmten Wert y wird der Gleichgewichtszustand erreicht, indem die Zersetzung des Körpers b durch das Licht und die Rückbildung des Körpers a einander gleich werden. Dann wird

$$\frac{K_l J}{p}\left[1 - e^{-ip(b-y)}\right] = K_d(a+y).$$

Bei gegebener Temperatur, Lichtintensität, Schichtdicke und Anfangskonzentration ist y eine konstante Größe, und wir können schreiben:

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J\left[1 - e^{-ip(b-y)}\right]}{p(a+y)} \qquad (22)$$

Da y direkt meßbar ist, so ist auch die Gleichgewichtskonstante Q vollständig bestimmt. Kennt man eine der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, so kann man die andere berechnen.

Wird die Lichtintensität J verstärkt, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion, d. h. der Mehrbildung des neu entstehenden Körpers a.

Bei Erhöhung der Temperatur tritt das Umgekehrte ein, weil der

Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion viel größer ist als der der Lichtreaktion. Kennt man die beiden *TK.*, so kann man den Gleichgewichtszustand voraus berechnen.

Bei gegebener Temperatur T, Schichtdicke p und Lichtintensität J ist Q eine Konstante, die das photochemische Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen vollständig charakterisiert und von a, b und y unabhängig ist. Dagegen spielt die Katalyse hier eine große Rolle, weil sie nur einen der Prozesse beeinflussen kann. Der photochemische Katalysator verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion und der Dunkelkatalysator im umgekehrten Sinne. Der photochemische Katalysator kann also die Lichtenergieaufspeicherung vergrößern, und darin liegt seine besondere Bedeutung. Da der photochemische Katalysator auch die Zone der Aktivität aus dem Gebiete der kürzeren Wellen in das der längeren verschieben kann, so heißt das, daß man die Energieaufspeicherung auch bei längeren Wellen erzielen und somit die Sonnenenergie bei Reaktionen, die sonst im *UV* vor sich gehen, ausnutzen kann.

Betrachten wir einige Grenzfälle näher:

a) Die Anfangskonzentration des zweiten sich bildenden Körpers ist gleich Null, d. h. $a = 0$. Dann erhält man

$$Q = \frac{J[1 - e^{-ip(b-y)}]}{py}.$$

b) Die Lichtabsorption ist sehr groß. Dann kann die Exponentialfunktion gleich Null gesetzt werden, und wir erhalten:

$$Q = \frac{J}{p(a + y)}$$

oder bei $a = 0$

$$Q = \frac{J}{py},$$

d. h. die Gleichgewichtskonstante ist der Lichtintensität direkt, der Schichtdicke p und der Größe y umgekehrt proportional. Daraus läßt sich auch

$$y = \frac{J}{pQ}$$

bestimmen.

c) Die Lichtabsorption ist sehr gering. Die Exponentialfunktion wird in eine Reihe entwickelt und wir erhalten

$$Q = \frac{Ji(b - y)}{(a + y)}.$$

d) Spiegelwirkung.

Stellt die Hinterwand einen absoluten Spiegel dar, so ist (S. 335)

statt p im Exponenten von e jetzt $2p$ einzusetzen:

$$Q = \frac{J[1 - e^{-2ip(b-y)}]}{p(a + y)} \qquad (23)$$

Wie ersichtlich, wird das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion verschoben, weil eine größere Lichtmenge absorbiert wird.

Besonders deutlich tritt dieser Einfluß der Spiegelwand im Falle sehr schwacher Absorption auf, wo

$$Q = \frac{2Ji(b-y)}{(a+y)}$$

wird.

Wir erhalten eine Verdoppelung der Konstante Q.

e) Lamellenschicht.

Ist die Reaktionsschicht sehr dünn, ist also p und auch $ip(b-y)$ sehr klein, so können wir die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln und uns mit dem ersten Gliede begnügen. Dann erhalten wir auf übliche Weise:

$$Q = \frac{Ji(b-y)}{(a+y)}$$

Stellen wir noch einen Spiegel ein, so erhalten wir:

$$Q = \frac{2Ji(b-y)}{(a+y)}$$

f) Lichtfilterwirkung.

Äußere Lichtfilter.

Setzen wir einen Lichtfilter ein, der die chemisch einwirkenden Strahlen absorbiert, so erhalten wir:

$$Q = \frac{Je^{-i_1pc}[1 - e^{-ip(b-y)}]}{p(a+y)}, \qquad (24)$$

wo c die Konzentration und i_1 die Absorptionskonstante des äußeren Lichtfilters bedeuten.

Innere Lichtfilter.

Absorbiert das sich bildende Produkt die aktiven Strahlen oder wirkt ein neutraler Körper ebenso, z. B. das Lösungsmittel, so wird dadurch das Lichtgleichgewicht für die Lichtreaktion ungünstig beeinflußt. Bei der Aufstellung der Gleichung muß die auf der S. 341 angegebene Verteilungsformel entsprechend angewandt werden.

b) Licht-Gleichgewichte.

1. Einfachster Fall: eine Komponente.

Die einfachste Form dieser Reaktionsklasse besteht aus zwei Teilvorgängen, von denen jeder eine Lichtreaktion mit einer photoaktiven

Komponente einfachster Form darstellt. Die beiden Lichtreaktionen sind einander entgegen gerichtet. Die Anfangskonzentration der ersteren ist a, die Konzentration des zweiten Körpers im Gleichgewichtszustande ist y.

Demzufolge erhält man für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{K_1 J_1}{p}\left[1 - e^{-i_1 p(a-y)}\right] = \frac{K_2 J_2}{p}\left[1 - e^{-i_2 p y}\right]$$

oder

$$Q = \frac{K_1}{K_2} = \frac{J_2\left[1 - e^{-i_2 p y}\right]}{J_1\left[1 - e^{-i_1 p(a-y)}\right]}. \qquad (25)$$

Wie zu ersehen ist, werden die beiden Reaktionen durch verschiedene Wellenlängen und Lichtintensitäten reguliert. Mit anderen Worten, wir haben zwei Vorgänge vor uns, von denen jeder durch das von ihm absorbierte Licht verursacht wird. Da die Vorgänge einander entgegengesetzt verlaufen, so stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein, das durch das Verhältnis der beiden absorbierten Energiemengen bestimmt wird. Solche Fälle sind als Idealfälle zu bezeichnen; in der Praxis werden die Verhältnisse wohl immer komplizierter liegen. Aber viele Reaktionen werden sich diesem Grenzfall sehr nähern, und deshalb ist die Kenntnis der Eigenschaften dieses Reaktionstypus erforderlich.

Wir müssen hier zwei Möglichkeiten unterscheiden. Erstens, daß die Streifen der photochemischen Absorption der beiden Körper weit voneinander entfernt sind, und zweitens, daß sie sich decken und der Verteilungssatz benutzt werden muß. Die praktische Ausführung der Versuche kann mittels der oben angegebenen Versuchsanordnung geschehen. Man kann auch denselben Effekt mit einer Lichtquelle, nur mittels entsprechender Lichtfilter, die zwei monochromatische Strahlen durchlassen, erreichen.

Betrachten wir zunächst die Grenzfälle für die Formel bei weit voneinander liegenden Streifen der photochemischen Absorption.

Grenzfälle.

a) Beide Körper absorbieren sehr stark.

Dann ist

$$Q = \frac{J_2}{J_1},$$

d. h., daß das Gleichgewicht einfach durch das Verhältnis der beiden Lichtintensitäten gegeben wird und von der Konzentration der beiden Stoffe unabhängig ist. Ein sehr merkwürdiges Resultat!

b) Ein Körper besitzt starke, der andere schwache Absorption. Dann wird

$$Q = \frac{J_2 i_2 p y}{J_1}$$

sein.

Bei Anwendung des Spiegels erhält man

$$Q = \frac{2 J_2 i_2 p y}{J_1},$$

d. h., daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des schwach absorbierenden Körpers stattfindet.

c) Besitzen beide Körper sehr schwache Absorption, so wird

$$Q = \frac{J_2 i_2 y}{J_1 i_1 (a - y)}.$$

Bei Anwendung des Spiegels erfolgt keine Veränderung im Gleichgewicht, weil beide Komponenten auf gleiche Weise beeinflußt werden. Dieselbe Formel erhält man für Lamellenschichten.

Das Ableiten anderer Fälle mit Lichtfiltern usw. können wir unterlassen, weil es eine Wiederholung der früheren Formeln wäre.

In dem Falle, wo die Streifen der photochemischen Absorption sich decken, kann das Gleichgewicht durch das Licht einer Intensität, das sich auf die beiden Komponenten verteilt, bedingt sein. In diesem Falle wendet man wieder die Verteilungsformel S. 341 an.

Als charakteristische Beispiele können die Gasgleichgewichte

$$2\,NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\,H_2$$
$$CO_2 \rightleftarrows CO + O$$
$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$
$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$$
$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,HBr$$
$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$
$$3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3$$
$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$$
$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$$

angegeben werden.

Durch das Licht einer Wellenlänge wird das Gleichgewicht nach einer Seite hin sehr stark verschoben, das Licht der anderen Wellenlänge wirkt in der umgekehrten Richtung. Näheres über diese Reaktionen befinden sich in den entsprechenden Kapiteln des IV. Teils.

c) Scheinbar umkehrbare Lichtreaktionen oder falsche photochemische Gleichgewichte.

Ein wahres photochemisches Gleichgewicht besteht darin, daß ein im Lichte sich bildender Körper das Bestreben hat, sich in den Ausgangskörper zurückzuverwandeln. Je größer seine Konzentration wird, desto größer wird auch dieses Bestreben sein. Bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen werden die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten einander gleich sein, und es entsteht ein photochemischer »stationärer« Gleichgewichtszustand, der nur so lange währt, wie die Licht-

energie zuströmt. Hört das Licht auf, so kehrt das ganze System in seine frühere Lage zurück. Belichtet man von neuem, so stellt sich wieder das Gleichgewicht ein, usw.; das Spiel kann ohne Ende wiederholt werden; es ändert sich am ganzen System nichts.

Stellen wir uns jetzt folgenden Vorgang vor. Durch regelmäßige Zufuhr des Ausgangsstoffes wird seine Konzentration konstant gehalten. Dadurch wird erzielt, daß die Bildung des neuen Körpers linear, d. h. proportional der Zeit, verläuft. Gibt man diesem System noch einen Körper hinzu, der den neu gebildeten Körper durch Verbrauch zum Verschwinden bringt, so erscheint folgendes: einerseits erfolgt eine Bildung des Körpers, andererseits verschwindet er. Bei bestimmten Konzentrations- und Versuchsverhältnissen werden die Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge einander gleich werden, und es wird sich ein Gleichgewicht einstellen müssen. Das ist aber ein Scheingleichgewicht, denn es währt nur so lange, wie für die Zufuhr des Ausgangsstoffes gesorgt wird, und im Grunde ist es ein irreversibler Vorgang.

Hört die Lichtwirkung auf, so wird der sich neu bildende Körper durch den dritten Körper vollständig verbraucht und das System kehrt äußerlich in die frühere Lage zurück. Belichtet man von neuem, so stellt sich wieder das Gleichgewicht ein. Da aber während der Reaktion eine gewisse Konzentrationsänderung des dritten Körpers stattfindet, so ist das Gleichgewicht auch etwas verschoben. Diese Veränderung der Gleichgewichtslage erfolgt aber so langsam, daß praktisch, für kurze Zeitintervalle, das Gleichgewicht als konstant angesehen werden kann.

Das Belichten und Verdunkeln kann demzufolge nicht ohne Ende erfolgen, ohne das ganze System einer Änderung zu unterwerfen. Wir haben also eine Kombination zweier irreversibler Systeme, die unter bestimmten Versuchsbedingungen und Konzentrationsverhältnissen in bezug auf irgendeine Reaktionskomponente eine scheinbare Reversibilität ergeben, indem eine Komponente erscheint und wieder verschwindet. Aber dieses Verschwinden rührt nicht daher, daß sie in den Ausgangsstoff zurückverwandelt wird, sondern daher, daß sie durch andere Körper irreversibel verbraucht wird.

Derartige, ihrem Wesen nach irreversible Vorgänge können wir als scheinbare oder falsche photochemische Gleichgewichte bezeichnen.

Weiter unten wollen wir einige einfache Systemkombinationen näher betrachten und sie mathematisch bearbeiten.

1. Der einfachste Fall eines falschen Gleichgewichts.

Wir haben folgende Kombination zweier unabhängiger irreversibler Reaktionen:

$$1.\quad A + \text{Licht} \longrightarrow B,$$
$$2.\quad B + C \longrightarrow D,$$

d. h.: A verwandelt sich im Lichte in einen neuen Körper B, der mit dem Körper C im Dunkeln in Reaktion treten kann und dabei einen neuen Körper D bildet.

Wird C zu A hinzugefügt, so verlaufen die beiden Vorgänge gleichzeitig und das Auftreten von B in freiem Zustande hängt davon ab, welcher von den beiden Vorgängen überwiegt.

Wählen wir jetzt die Versuchsanordnung derart, daß die Konzentration von A konstant gehalten wird. Die Konzentration von C soll sehr groß gegen die von B genommen (eventuell auch konstant gehalten) und daher als praktisch konstant angenommen werden. Unter diesen Bedingungen erhalten die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die beiden Teilvorgänge und für die Veränderung von B folgende Gestalt:

Für die Bildung von B (Lichtreaktion)

$$1. \quad \frac{dx_1}{dt} = \frac{K_l J_0}{p}[1 - e^{-ipa}],$$

für die Abnahme von B (Reaktion mit C)

$$2. \quad \frac{-dx_2}{dt} = K_d(b)(c).$$

Verlaufen die beiden Vorgänge gleichzeitig, so wird die resultierende Geschwindigkeit gleich

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p}[1 - e^{-ipa}] - K_d c x.$$

Stellt sich ein Gleichgewicht ein, so ist

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J_0[1 - e^{-ipa}]}{pcy}$$

Die Konstante dieses scheinbaren Gleichgewichts ist also proportional der absorbierten Lichtmenge und umgekehrt proportional den Konzentrationen c und y. Lichtverstärkung und Temperaturverminderung verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion, Temperaturerhöhung zugunsten der Dunkelreaktion. Wir erhalten somit alle Eigenschaften eines wahren Gleichgewichtes. Diese Ähnlichkeit ist aber rein äußerlich. Um dieses Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, bedarf es einer stetigen Zufuhr des A-Körpers, und unter diesen Umständen erfolgt eine stetige Abnahme der C-Konzentration und somit eine stetige, aber langsame Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Lichtreaktion.

Hört die Lichtwirkung auf, so wird das gebildete B durch C vollständig verschluckt.

Hier sind noch zwei Grenzfälle denkbar.

a) A absorbiert sehr stark das Licht: $Q = \frac{J_0}{pcy}$

b) A absorbiert sehr schwach: $Q = \frac{J_0 ia}{cy}$.

Jetzt gehen wir zur Ableitung der kinetischen Gleichung für unsere Fälle über. Setzen wir zur Abkürzung

$$A = \frac{J_0}{p}[1 - e^{-ipa}], \text{ so wird}$$

$$Q = \frac{A}{cy} \text{ und } \frac{dx}{dt} = K_l[A - Qcx].$$

Daraus folgt weiter:

$$\frac{dx}{A\left[1 - \frac{x}{y}\right]} = K_l dt,$$

oder nach Integration, falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist,

$$K_l t = \frac{y}{A} \ln \frac{y}{y - x}$$

oder

$$K_l J_0 = \frac{yp}{[1 - e^{-ipa}]} \ln \frac{y}{y - x} : t.$$

Im Falle der sehr starken Absorption erhalten wir:

$$K_l J_0 = yp \ln \frac{y}{y - x} : t$$

und im Falle der sehr schwachen Absorption:

$$K_l J_0 i = \frac{y}{a} \ln \frac{y}{y - x} : t.$$

Man kann die letzten drei Gleichungen auch in Exponentialform benutzen:

$$x = y\left[1 - e^{-\frac{K_l J_0 [1 - e^{-ipa}] t}{py}}\right]$$

und

$$x = y\left[1 - e^{-\frac{K_l J_0 t}{py}}\right] \qquad (27)$$

$$x = y\left[1 - e^{-\frac{K_l J_0 iat}{y}}\right].$$

Wir können uns auch vorstellen, daß nicht der erste, sondern der zweite Vorgang lichtempfindlich ist. Dann erhält die kinetische Gleichung folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K_d a - \frac{K_l J_0}{p}[1 - e^{-ipx}]\, c.$$

Auch hier ist für die Konstanz der Konzentration a des ersten Körpers und des dritten c zu sorgen. Der als Zwischenprodukt entstehende zweite Körper ist der lichtempfindliche Faktor.

Der Gleichgewichtszustand wird durch folgende Gleichung charakterisiert:

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J_0 c}{pa}[1 - e^{-ipy}].$$

Nach den üblichen Umformungen erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = K_l\left[aQ - \frac{J_0 c}{p} + \frac{J_0 c}{p} e^{-ipx}\right] = \frac{K_l J_0 c}{p}[e^{-ipx} - e^{-ipy}];$$

weiter folgt:

$$\frac{K_l J_0 ct}{p} = \int \frac{dx}{e^{-ipx} - e^{-ipy}} + \text{Konst.};$$

da bei $t = 0$ auch $x = 0$ wird, so folgt daraus nach Integration und für sehr schwache Lichtabsorption:

$$K_l J_0 = \frac{1}{ic} \ln \frac{y}{y - x} : t.$$

Man kann sich auch andere Fälle vorstellen; z. B. können beide Vorgänge lichtempfindlich sein oder mehrere Komponenten an der Reaktion teilnehmen. Sind die oben angeführten Bedingungen erfüllt, so stellt sich ein falsches Gleichgewicht ein. Je mehr Komponenten im Spiele sind, desto komplizierter wird der Vorgang und desto schwieriger ist seine experimentelle und theoretische Bearbeitung.

2. Ein Beispiel eines falschen Gleichgewichtes. Oxydation der phosphorigen Säure.

Es liegt bisher nur ein untersuchter Fall der falschen Lichtgleichgewichte vor, nämlich der der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure, die von Luther und Plotnikow[1]) eingehend quantitativ erforscht worden ist. Diese Reaktion

$$H_3PO_3 + O = H_3PO_4$$

verläuft im Dunkeln wie auch im Lichte ungeheuer langsam. Die Gegenwart eines Katalysators, nämlich des Jodwasserstoffs, beschleunigt sie, und zwar aus folgenden Gründen. Einerseits wird der Jodwasserstoff durch Sauerstoff zu Jod und Wasser oxydiert:

$$2\,HJ + O + \text{Licht} = J_2 + H_2O,$$

und andererseits wird die phosphorige Säure durch Jod zu Phosphorsäure nach dem Schema

$$H_3PO_3 + H_2O + J_2 = H_3PO_4 + 2\,HJ$$

[1]) R. Luther und J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **61**, 524 (1907).

oxydiert. Die ursprüngliche Reaktion wird also in zwei Teilreaktionen, die schneller als sie verlaufen, getrennt, und auf diese Weise wird die Bildung von Phosphorsäure beschleunigt; die Menge des zugesetzten Jodwasserstoffs bleibt aber unverändert und übt somit nur einen katalytischen Einfluß aus. Groß ist der beschleunigende Einfluß nicht, weil die erste Teilreaktion im Dunkeln auch verhältnismäßig langsam verläuft. Nur durch das Licht wird sie stark beschleunigt; demzufolge wird das Licht in Gegenwart von HJ die Phosphorsäurebildung sehr stark begünstigen, und wir erhalten einen Fall der sogenannten photochemischen Übertragungskatalyse. Unter gewissen Versuchsbedingungen erhalten wir aber bei dieser Reaktion einen scheinbaren Gleichgewichtszustand.

Zu diesem Zwecke wird die Sauerstoffkonzentration durch eine entsprechend gewählte Versuchsanordnung konstant gehalten. Diese besteht darin, daß das Gas mit Hilfe eines T-Rührers in der Reaktionsflüssigkeit zerstäubt wird (s. Fig. 179). Wird für die Konstanz der Umdrehungszahl, die etwa 2000 Umdrehungen pro Minute beträgt, gesorgt, so erhält man auch eine konstante Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gase.

Da der obere Gasraum mit einer Gasbürette verbunden ist, so läßt sich die Konzentrationsabnahme und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit sehr einfach und bequem durch die Volumenabnahme in der Gasbürette messen. Damit die Flüssigkeitsoberfläche horizontal bleibt und keinen Trichter bildet, ist in dem Reaktionsgefäß eine lange, schmale Glasplatte an die Wand angeschmolzen. In der Fig. 179 S. 314 ist der ganze Lichtthermostat abgebildet. Die übrige Versuchsanordnung ist dieselbe wie bei den anderen Lichtthermostaten. Weiter werden die Konzentrationen der phosphorigen Säure und des Jodwasserstoffs sehr groß gegenüber der Sauerstoffkonzentration genommen; auf diese Weise werden praktisch die Konzentrationen aller Reaktionskomponenten bei den beiden Teilreaktionen konstant gehalten, was die Reaktionsgleichungen sehr vereinfacht und die Aufstellung einer allgemeinen integrablen Gleichung ermöglicht.

Die Kinetik der Teilreaktionen konnte auch quantitativ verfolgt werden. Für die erste Teilreaktion müssen wir unter gegebenen Versuchsbedingungen einen linearen Verlauf für die Sauerstoffabnahme bzw. Jodbildung erwarten, also:

$$\frac{d(J)'}{dt} = KI\,(O),$$

was auch in der Tat zutrifft; die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante läßt sich nach der Formel:

$$KI = \frac{(O_1) - (O_2)}{t_1}$$

berechnen. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion ist bekanntlich gleich 1,4. Die Reaktionsgeschwindigkeit der anderen Teilreaktion, der Jodabsorption durch die phosphorige Säure bei großem Überschusse derselben muß ein Vorgang erster Ordnung sein, dessen Reaktionsgleichung die folgende ist:

$$-\frac{d(J)''}{dt} = K_2(J)$$

oder

$$K_2 = \frac{\log(J_1) - \log(J_2)}{0{,}4343\,(t_2 - t_1)}$$

Die Geschwindigkeit der beiden gleichzeitig verlaufenden Reaktionen ist die Summe der Geschwindigkeiten der Teilreaktionen gleich, d. h.

$$\frac{d(J)}{dt} = \frac{d(J)'}{dt} + \frac{d(J)''}{dt} = KI(O) - K_2(J).$$

Da $KI(O)$ konstant ist, so kann man $K(O) = K_1$ bezeichnen; die Gleichung läßt sich in bezug auf die Jodkonzentration integrieren, und man erhält die Beziehung:

$$(J) = \frac{K_1 I}{K_2}\left[1 + \left\{\frac{K_2}{K_1 I}(J_0) - 1\right\} e^{-K_2 t}\right],$$

wo (J_0) die Anfangskonzentration von Jod bedeutet; ist diese gleich Null, so erhalten wir die einfache Gleichung:

$$(J) = \frac{K_1 I}{K_2}\left[1 - e^{-K_2 t}\right],$$

und für $t = \infty$ wird der Endwert für Jod gleich

$$(J)_\infty = \frac{K_1 I}{K_2}$$

Es muß sich also ein Gleichgewichtszustand einstellen, der nur durch Lichtintensitätsveränderung verschoben werden kann.

Beim Verdunkeln muß die Konzentration von Jod wieder Null werden; bei erneutem Belichten muß sie sich wieder praktisch auf den früheren Wert einstellen. Die nachstehende Tabelle und die Kurve der Fig. 196 veranschaulichen den Reaktionsverlauf.

Figur 196 und Tab. 45 zeigen, daß das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreicht wird. Somit erhalten wir äußerlich eine vollständige Analogie mit den wahren Gleichgewichten; aber, wie gesagt, nur rein äußerlich, denn allmählich wird doch die phosphorige Säure verbraucht und Phosphorsäure angehäuft, was zu einem langsamen, allmählichen Rückgang des Gleichgewichts führen muß; da aber dieser Vorgang von langer Zeitdauer ist, stellt sich praktisch ein Gleichgewichtszustand ein.

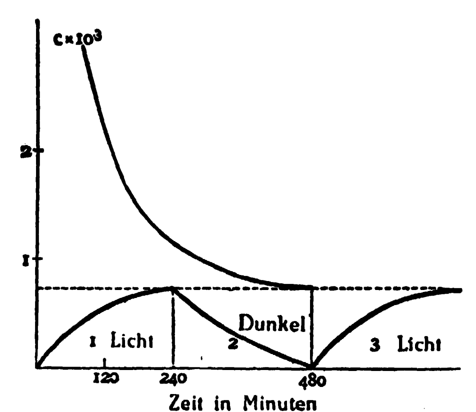


Fig. 196. Falsches Gleichgewicht von beiden Seiten erreichbar.

Tabelle 45.

Anfangskonzentrationen (H_3PO_3) = 0,530 norm., (KJ) = 0,100 norm., (HCl) = 0,400 norm. $T = 30^0$. Entfernung der Uviollampe 13 cm. Barometerstand 753 mm Hg. $K_1 I$ gemessen = $8{,}9 \cdot 10^{-6}$; K_2 gemessen = 0,0153.

t'	$(J) \cdot 10^3$ beob.	$(J) \cdot 10^3$ ber.	Diff.	t'	$(J) \cdot 10^3$ beob.	$(J) \cdot 10^3$ ber.	Diff.
	Licht					Licht	
0	0	0	0	0	7,80	7,80	0
30	0,20	0,18	— 0,02	30	4,25	5,12	+ 0,87
60	0,37	0,35	— 0,02	60	3,13	3,42	+ 0,29
90	0,45	0,44	— 0,01	90	2,38	2,36	+ 0,02
120	0,52	0,49	— 0,03	120	1,75	1,68	+ 0,07
240	0,60	0,57	— 0,03	150	1,38	1,26	— 0,12
	Dunkel (Fortsetzung)			180	1,13	1,08	— 0,05
300	0,37			240	0,90	0,78	— 0,12
360	0,20			300	0,75	0,66	— 0,09
480	0,02			360	0,68	0,61	— 0,07
	Wieder Licht			480	0,60	0,59	— 0,01
540	0,36			∞	0,60	0,58	— 0,02
600	0,54						
720	0,60						

Die Temperatur muß das Gleichgewicht zuungunsten der Jodbildung verschieben, da der Temperaturkoeffizient der Reaktion der Jodabsorption durch phosporige Säure = 2,94, also viel größer als bei der Lichtreaktion ist. Die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe üben auch auf den Gleichgewichtszustand einen Einfluß aus, weil sie die beiden Konstanten K_1 und K verändern.

Nach diesem Schema kann man eine Reihe von falschen Lichtgleichgewichten herstellen. Nehmen wir z. B. die Oxydation von Oxalsäure, die bekanntlich nach dem Schema verläuft:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = 2\,CO_2 + H_2O$$

und nur gegen ultraviolettes Licht empfindlich ist.

Wir können aber dieser Reaktion auch einen Übertragungskatalysator, nämlich Eisensalze, beifügen, der sie in zwei Teilreaktionen zerlegt. Das Eisen bildet mit der Oxalsäure drei- und zweiwertige Salze; demzufolge erhalten wir folgende Teilprozesse:

$$2\,FeC_2O_4 + H_2C_2O_4 + O = Fe_2(C_2O_4)_3 + H_2O$$

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + H_2O + \text{Licht} = 2\,FeC_2O_4 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Wie zu ersehen ist, bleibt das Eisen unverändert, und es findet eigentlich die Reaktion:

$$H_2C_2O_4 + O = 2\,CO_2 + H_2O$$

statt, die durch das Eisen beschleunigt wird und gegen sichtbares Licht empfindlich ist.

Wir haben hier einen Fall der Übertragungskatalyse, die wir unter bestimmten Versuchsbedingungen auch in ein falsches Gleichgewicht verwandeln können. Auf diese Reaktion machte zuerst Federlin[1]) aufmerksam.

Gallenkamp[2]) beschreibt eine bei der Belichtung eintretende Farbänderung von Gelb in Grün bei der p-Nitrosodimethylanilinlösung mit Ferrozyankalium; im Dunkeln beim Erwärmen wird die Lösung wieder gelb. Ob es sich um ähnliche Vorgänge handelt wie oben, können erst weitere Versuche entscheiden. Diese Reaktion ist für Demonstrationszwecke sehr geeignet.

d) Kinetik der reversiblen photochemischen Vorgänge.

In diesem Teile wollen wir die Frage nach dem Reaktionsverlauf der Lichtreaktionen, die einem Gleichgewichtszustand zustreben, näher behandeln und mathematisch bearbeiten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit muß selbstverständlich einen anderen Verlauf als bei der einfachen Lichtreaktion besitzen, weil ihr die andere Reaktion entgegentritt, deren Wirkung mit Herannahen an den Gleichgewichtszustand immer stärker wird und sie endlich zum Stillstand bringt.

---

[1]) Federlin, Zeit. phys. Chem. 41, 560 (1902).

[2]) Gallenkamp, Chem. Ztg. 235 (1916).

1. Einfachster Fall — eine Komponente.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für diesen einfachsten Fall hat folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p}\left[1 - e^{-ip(b-x)}\right] - K_d x. \tag{28}$$

Auf der einen Seite haben wir die einfachste Lichtwirkung vor uns und auf der anderen Seite die einfachste monomolekulare Dunkelreaktion der Rückwandlung des sich bildenden Körpers x.

Wir haben auf der rechten Seite zwei Konstanten K_l und K_d, die uns unbekannt sind. Um die Gleichung auflösen zu können, müssen wir eine von den Konstanten, nämlich die Dunkelkonstante, gesondert experimentell bestimmen. Dieser Weg erfordert eine doppelte Arbeit und ist sehr langwierig. Wir können ihn aber durch einen Kunstgriff vermeiden, indem wir einfach den Versuch bis zur Einstellung der Gleichgewichtslage vor sich gehen lassen und die Gleichgewichtskonzentration y experimentell bestimmen. Dann läßt sich, wie wir gleich sehen werden, die Gleichung in bezug auf die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante auflösen.

Betrachten wir einzelne Fälle näher.

a) Die photoaktive Komponente absorbiert sehr stark.

Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p} - K_d x$$

sein.

Im Gleichgewichtszustand wird $x = y$ und $\frac{dx}{dt} = 0$:

$$\frac{K_l J_0}{p} = K_d y$$

oder

$$y = \frac{J_0 K_l}{p K_d} = \frac{J_0}{pQ}.$$

Unsere Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung schreiben wir:

$$\frac{dx}{dt} = K_l\left[\frac{J_0}{p} - \frac{K_d}{K_l}x\right] = K_l\left[\frac{J_0}{p} - Qx\right].$$

Das Integral wird gleich:

$$K_l t = \int \frac{dx}{\frac{J_0}{p} - Qx}.$$

Statt Q setzen wir seinen Wert J_0/py ein. Dann erhalten wir

$$K_l t = \int \frac{dx}{\frac{J_0}{p} - \frac{J_0 x}{py}} + \text{Konst.} = \frac{py}{J_0}\int \frac{dx}{y-x} + \text{Konst.}$$

$$= \frac{-py}{J_0} \ln (y-x) + \text{Konst.}$$

Daraus folgt, falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist,

$$K_l J_0 = \frac{py[\ln y - \ln (y-x)]}{t} \tag{29}$$

Wir erhalten wieder eine logarithmische Beziehung wie bei früheren kinetischen Gleichungen, nur mit dem Unterschiede, daß an die Stelle der Anfangskonzentration die Gleichgewichtskonzentration y tritt.

Ersetzen wir in dieser Gleichung y durch seinen Wert $J_0 K_l/pK_d$, so erhalten wir

$$K_d = \frac{\ln y - \ln (y-x)}{t}, \tag{30}$$

d. h. die Konstante für die Dunkelreaktion.

Wie ersichtlich, ergibt sich ein und derselbe Charakter des Reaktionsverlaufs für die beiden entgegengesetzt gerichteten Reaktionen.

b) Sehr schwache Absorption der photoaktiven Komponente. Unsere Gleichung erhält in diesem Fall folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K_l[J_0 i (b-x) - Qx].$$

Im Gleichgewichtszustand erhalten wir $\frac{dx}{dt} = 0$ und

$$Q = \frac{J_0 i(b-y)}{y}$$

Unsere Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält demnach folgende Gestalt:

$$K_l dt = \frac{dx}{J_0 i (b-x) - \frac{J_0 i(b-y)x}{y}} = \frac{ydx}{J_0 i[y(b-x) - x(b-y)]}$$

$$= \frac{ydx}{J_0 i[by - yx - bx + yx]} = \frac{ydx}{J_0 ib(y-x)}$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$K_l J_0 i = \frac{y}{b}[\ln y - \ln (y-x)] : t, \tag{31}$$

und für

$$K_d = \frac{b-y}{b}[\ln y - \ln (y-x)] : t.$$

Wir erhalten wieder die logarithmische Abhängigkeit. Wie ersichtlich, sind wir zu diesem einfachen Resultat dadurch gekommen, daß wir auch hier unseren Kunstgriff angewendet und die Gleichgewichtskonzentration y eingeführt haben.

Ist die Lichtabsorption nicht gering genug, so muß man weitere Glieder der Reihe benutzen, was das Integrieren der Gleichung bedeutend erschwert.

Spezialfall: die sich bildende Komponente absorbiert thermisch die aktiven Strahlen.

In diesem Falle muß man wieder die bekannte Verteilungsformel (S. 341) anwenden.

e) Die photochemische Katalyse.

1. Allgemeines.

Die photochemische Katalyse besteht darin, daß in ein System, das photochemisch inaktiv oder aktiv ist, eine neue photochemische Komponente eingeführt wird, die das System für ihren Streifen der photochemischen Absorption lichtempfindlich macht und seine photochemischen Eigenschaften charakterisiert, d. h. daß das System durch das vom Katalysator absorbierte Licht beeinflußt wird, und einen Temperaturkoeffizienten und einen photochemischen Nutzeffekt aufweist, der seinem Streifen der photochemischen Absorption entspricht.

Der Katalysator kann in geringen oder großen Mengen verwendet werden, aber diese müssen unverändert bleiben. Kurz ausgedrückt, besteht die Lichtkatalyse in der Einführung neuer Streifen der photochemischen Absorption und dadurch in der Verschiebung der lichtempfindlichen Zone in das langwellige Gebiet des Spektrums.

Die Lichtkatalyse muß allen photochemischen Grundgesetzen folgen. Über das innere Wesen und den inneren Mechanismus der photochemischen Katalyse wissen wir bis heute fast nichts, und darum werden wir die Reaktionsgleichungen für die photochemische Katalyse auf dieselbe Weise, also rein mathematisch, aus den Grundgesetzen abzuleiten versuchen.

Versuchen wir zunächst, die Klassifikation der Lichtkatalyse, wenn auch in groben Zügen, durchzuführen. Wir können uns vorläufig folgende drei Möglichkeiten vorstellen. Erstens der Katalysator lagert sich an das Molekül an und bildet mit ihm eine sehr labile Verbindung. Dadurch verleiht er ihm auch seine photochemischen Eigenschaften, indem er es gegen die von ihm absorbierten Strahlen empfindlich macht. Unter dem Einflusse des Lichtes erfolgt die Zersetzung, eventuell Umsetzung des Moleküls, also eine chemische Deformation; der Katalysator kann sich nicht mehr am Molekül halten und fällt ab, um sich

sofort an ein anderes Molekül anzuklammern. Um seine Zerstörungsarbeit verrichten zu können, muß er entsprechende Energiemengen irgendwoher schöpfen, und diese bekommt er vom Lichte. Wir bezeichnen diesen Fall durch das Wort »Lichtkontaktkatalyse«. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß in diesem Fall proportional der vom Katalysator absorbierten Energie und der Konzentration der reagierenden Komponenten sein.

Zweitens kann der Katalysator in dem vorhandenen System eine Reihe von Teil- und Folgereaktionen verursachen, die alle eine größere Geschwindigkeit als die Grundreaktion besitzen, und von denen manche auch Lichtreaktionen sind. Diesen Fall können wir als »photochemische Übertragungskatalyse« bezeichnen. Den dritten Fall stellt uns die reine »chemische Katalyse« bei den Lichtreaktionen dar, die keine neuen photoaktiven Komponenten in das System einführt und nur den inneren chemischen Widerstand verändert, d. h. nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beeinflußt. Es können natürlich auch Fälle vorkommen, wo die Nachbarmolekeln durch die Elektronen, die vom Katalysator losgetrennt werden, chemisch aktiviert werden. Der Katalysator kann dieselbe Wirkung auch durch das von ihm ausgesandte Fluoreszenzlicht hervorrufen. Wenn z. B. eine photographische Platte in eine alkoholische Natriumsalizylatlösung getaucht und nachher getrocknet wird, so ist sie mit einer dünnen Schicht des Salzes bedeckt. Bei der Belichtung mit dem äußersten Ultraviolett fluoresziert dieses in blau-violettem Licht, das auf das Silbersalz einwirkt. Dieselbe Wirkung kann auch beim Zufügen des fluoreszierenden Stoffes zu dem Reaktionsgemisch eintreten. Manche Farbstoffe erhalten nach Belichtung reduzierende Eigenschaften; dadurch können sie die Muttersubstanz chemisch beeinflussen, selbst aber wieder in den früheren Zustand gelangen, danach im Lichte sich wieder verändern usw. Ob bei den photoaktiven Komponenten bei Belichtung mit der Konzentrationsvergrößerung eine Art von »Selbstdesaktivierung«, ähnlich der Selbstauslöschung bei der Fluoreszenz (s. S. 193 Kap. 4 Teil II), eintreten kann, ist experimentell noch nicht festgestellt worden. Es wäre erwünscht, dieser Frage mehr Aufmerksamkeit zu schenken, denn sie könnte manche Anomalien im Verhalten der Lichtreaktionen erklären.

Was die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Veränderung der Lichtabsorptionsverhältnisse bedingt ist, anbetrifft, so gehört diese Erscheinung in das Kapitel der inneren Lichtfilter und ist daselbst eingehend behandelt worden; dieser Fall kann schlechtweg auch als »optische Katalyse« bezeichnet werden.

In die Klasse der Lichtkontaktkatalyse können wir die katalytische Wirkung der Uranylsalze bei zahlreichen Reaktionen und besonders bei der organischen Photolyse einreihen; hierher gehört auch

die katalytische Wirkung der Eisensalze, besonders bei der Ederschen Lösung, und des Chlors bei Ozonzersetzung, Sensibilisierung der Silbersalzplatten usw. Als charakteristisches Beispiel der Lichtübertragungskatalyse kann die Wirkung des Jodwasserstoffs auf die photochemisch indifferente Reaktion der Oxydation der phosphorigen Säure durch Sauerstoff dienen.

Zu der chemischen Katalyse gehören: der Einfluß des Mediums und der Fremdstoffe, der verzögernde Einfluß des Sauerstoffs auf die Photochlorierungen, der beschleunigende Einfluß der Feuchtigkeit auf die meisten Reaktionen und andere ähnliche Erscheinungen.

2. Kontaktkatalyse.

Indifferentes System.

Nehmen wir an, daß wir ein für die gegebenen Strahlen photochemisch indifferentes System vor uns haben und in dieses System einen für diese Strahlen empfindlichen Lichtkatalysator einführen; seine Konzentration sei sehr gering. Unter dem Einflusse des Lichtes erfolgt eine chemische Zersetzung oder Umsetzung des Systems, deren Verlauf wir messend verfolgen können. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß proportional der vom Katalysator absorbierten Lichtenergie und den Konzentrationen der lichtunempfindlichen Komponenten sein. Nehmen wir den einfachsten Fall an, daß das System nur aus einem Körper besteht; dann wird die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung folgende Form haben müssen:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}\left[1 - e^{-ipb}\right](a-x), \qquad (32)$$

wo b die Konzentration des Katalysators, i seine Lichtabsorptionskonstante und $(a-x)$ die Konzentration des sich zersetzenden Körpers bedeuten.

Da die Katalysatormenge verschwindend klein ist, so läßt sich die Gleichung auf die übliche Weise vereinfachen, da das Produkt ipb auch im Falle des großen i-Wertes verschwindend klein sein wird. Wir erhalten demzufolge die vereinfachte Gleichung in der Form:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJipb}{p}(a-x)$$

oder

$$KJi = \frac{\ln a - \ln(a-x)}{tb},$$

d. h., daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtintensität und der Katalysatorkonzentration verläuft. Formell ist die Gleichung derjenigen gleich, die wir für die Lichtreaktion mit einer licht-

empfindlichen Komponente bei sehr schwacher Lichtabsorption abgeleitet haben; die beiden unterscheiden sich nur dadurch, daß das i dem Katalysator und nicht der Reaktionskomponente angehört und daß die Reaktion durch die von ihm absorbierten Strahlen beeinflußt wird.

Wird der Katalysator in größeren Mengen verwendet, so muß die Gleichung in unveränderter Form integriert werden, und wir erhalten den Ausdruck:

$$K = \frac{p[\ln a - \ln (a - x)]}{J[1 - e^{-ipb}]t}.$$

Wie zu ersehen ist, haben wir wieder den logarithmischen Ausdruck erhalten, nur tritt statt der Lichtintensität die vom Katalysator absorbierte Lichtmenge ein, die für die genommene Katalysatorkonzentration konstant ist, da nach unseren Voraussetzungen diese während der Reaktion unverändert bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft einerseits logarithmisch, und andererseits ist sie der absorbierten Lichtenergie proportional.

Im Falle sehr starker Absorption erhalten wir daraus

$$KJ = \frac{p[\ln a - \ln (a - x)]}{t};$$

der Ausdruck ist von der Konzentration des Katalysators unabhängig.

Die Spiegelwirkung.

Die Reflexion der chemisch wirksamen Strahlen übt auch bei den katalytischen Reaktionen denselben Einfluß wie bei gewöhnlichen Lichtreaktionen aus; p ist durch $2p$ zu ersetzen:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}[1 - e^{-2ipb}](a - x).$$

Im Grenzfalle sehr kleiner Werte ipb wird

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = 2KJib(a - x)$$

und

$$2KJi = \frac{\ln a - \ln (a-x)}{bt}$$

3. Die Autokatalyse.

Die photochemische Autokatalyse kann zweierlei Art sein: entweder bildet sich im Lichte ein Katalysator, und wir erhalten eine Selbstbeschleunigung der Lichtreaktion, dies können wir als positive Autokatalyse bezeichnen; oder es verschwindet der vorhandene positive Katalysator während der Reaktion, und wir erhalten die negative Katalyse, durch die eine immer steigende Reaktionsverzögerung hervorgerufen wird.

In beiden Fällen ist die Konzentrationsabnahme oder -zunahme des Katalysators eine unbekannte Funktion $F(t)$ der Zeit, die wir auf empirischem Wege zu ermitteln haben. Demzufolge erhält unsere Gleichung folgende Gestalt:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}[1 - e^{-ipF(t)}](a-x).$$

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$-\ln(a-x) = \frac{KJ}{p}t - \frac{KJ}{p}\int e^{-ipF(t)}dt.$$

Ist der Katalysator in sehr geringen Mengen vorhanden, so können wir $e^{-ipF(t)} = 1 - ipF(t)$ setzen und erhalten aus der letzten Gleichung

$$-\ln(a-x) = KJi\int F(t)dt.$$

Nehmen wir nun den einfachen Fall, daß die Bildung des positiven Katalysators zeitlich parallel mit der Bildung des neuen Körpers verläuft und ihr einfach proportional, d. h. gleich mx ist; dann erhält unsere Gleichung die Form:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}[1 - e^{-impx}](a-x)$$

oder, da m sehr klein ist,

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = KJimx(a-x); \qquad (34)$$

nach der Integration erhalten wir:

$$\frac{1}{a}\ln\frac{x}{a-x} = KJimt + \text{Konst.}$$

Bei der negativen Katalyse erhält die Gleichung unter derselben Annahme folgende Form:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}[1 - e^{-ip(b-mx)}](a-x)$$

oder

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = KJi(b-mx)(a-x).$$

Nach der Integration erhalten wir:

$$KJit = \frac{1}{am-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-mx)};$$

es ist angenommen, daß bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist.

In den meisten Fällen wird wohl der zeitliche Verlauf der Katalysatorveränderung eine komplizierte Funktion von t und vielleicht auch von anderen Faktoren sein.

Für den Fall der inneren Lichtfilterwirkung wird wieder die Verteilungsformel (S. 341) angewandt. Hier könnten aber solche extremen

Fälle vorkommen, daß vielleicht diese einfache Verteilungsformel nicht mehr gültig sein wird.

4. Lichtkatalysator und Lichtreaktion.

In diesem Falle haben wir es mit einer Lichtreaktion zu tun, bei der noch der Lichtkatalysator zugesetzt wird. Hier können folgende Fälle vorkommen: 1. daß die Streifen der photochemischen Absorption getrennt liegen oder 2. sich überdecken, d. h., daß vom Katalysator und von der aktiven Lichtreaktionskomponente ein und dasselbe Licht absorbiert wird. Im ersten Falle haben wir zwei Reaktionen vor uns, die von einander unabhängig sind. Wirkt nämlich nur das von der Lichtreaktionskomponente absorbierte Licht ein, so wird nur diese Reaktion stattfinden, und der anwesende Lichtkatalysator bleibt unwirksam. Wirkt wiederum nur das vom Katalysator absorbierte Licht, so findet nur die Lichtkatalyse statt, und die eigentliche Lichtreaktion bleibt aus. Wirken die beiden Strahlenarten gleichzeitig oder, mit anderen Worten, treten die beiden Streifen der photochemischen Absorption zu gleicher Zeit in Tätigkeit, so muß die Wirkung der beiden Streifen sich summieren. Ob das aber in der Wirklichkeit eintritt, ist noch eine Frage und muß experimentell nachgeprüft werden.

Die Reaktionsgleichung für die erste Reaktion hat die bekannte Gestalt:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K_1 J_1}{p}[1 - e^{-i_1 p(a-x)}]$$

(wir nehmen an, daß wir nur eine Reaktionskomponente vor uns haben); die zweite Reaktionsgleichung hat die Form:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}[1 - e^{-ipb}]\ (a-x).$$

In diesem Falle ist für die Katalysatorstrahlen die Komponente a inaktiv, und als solche tritt sie in die Reaktion ein.

Bei gleichzeitiger Einwirkung der Strahlenarten wird, falls die Reaktionen sich additiv verhalten, der summarische Effekt gleich:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K_1 J_1}{p}[1 - e^{-i_1 p(a-x)}] + \frac{KJ}{p}[(1 - e^{-ipb})\ (a-x)].$$

Stellen wir einfachheitshalber den Versuch so an, daß $K_1 J_1 = KJ$ ist.

Ist $i_1 = 0$, so haben wir nur eine reine Lichtkatalyse; ist $i = 0$, so haben wir eine reine Lichtreaktion.

Betrachten wir die Spezialfälle näher:

1. Die Lichtreaktion absorbiert aktives Licht sehr stark, d. h. i_1 ist sehr groß.

Nach der üblichen Vereinfachung erhalten wir für die Gleichung den Ausdruck:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}[1 + (1 - e^{-ipb})(a-x)].$$

Diese Gleichung können wir in der Form:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}(m - nx)$$

schreiben, wo $m = [1 + a(1 - e^{-ipb})]$ und $n = [1 - e^{-ipb}]$ sind.

Die Integration dieser Gleichung ist sehr einfach, und nach Einsetzung der Werte für m und n erhalten wir das Integral in folgender Form:

$$KJ = \frac{p}{n} \ln \frac{m}{m - nx} : t,$$

falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist.

Ist ipb sehr klein, so vereinfacht sich der Ausdruck, da wir die Exponentialfunktionen e^{-ipb} durch $1 - ipb$ ersetzen können. Es wird dann $m = 1 + ipba$ und $n = ipb$.

2. Die Lichtabsorption der Lichtreaktion ist sehr gering; dann erhalten wir nach den üblichen Vereinfachungen die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d(a-x)}{dt} &= \frac{KJ}{p}[i_1 p(a-x) + (1 - e^{-ipb})(a-x)] \\ &= KJ[i_1(a-x) + ib(a-x)] \\ &= KJ(i_1 + ib)(a-x). \end{aligned}\right\}$$

Die Integration ergibt:

$$KJ = \frac{\ln a - \ln(a-x)}{(i_1 + ib)t}$$

Wir erhalten somit das Resultat, daß die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtintensität ist, und zugleich in einer gewissen Beziehung zu der Katalysatorkonzentration b steht, die durch den Ausdruck $i_1 + ib$ wiedergegeben wird.

Erfolgt noch eine Filterwirkung, so muß die Verteilungsformel eingeführt werden (S. 341).

5. Gleichgewichtsverschiebung durch Katalyse.

In Kapitel II dieses Teils wurde die wichtige Rolle, die die photochemische Katalyse für die Aufspeicherung der Lichtenergie und somit für das praktische Leben besitzt, ausführlich besprochen. Hier wollen wir versuchen, diese Frage einer mathematischen Bearbeitung zu unterwerfen und somit die entsprechenden Werkzeuge für die experimentelle und technische Erforschung dieses Gebietes herbeizuschaffen.

Der einfachste Fall.

Der einfachste Fall ist der, daß ein Körper nur nach Zusatz des Katalysators im Lichte eine chemische Umsetzung erleidet, wobei die entstehenden Produkte das Bestreben haben, in den früheren Zustand zurückzukehren; der letzte Vorgang ist ein Dunkelvorgang. In diesem Falle wird die kinetische Gleichung

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K_l J}{p}\left[1 - e^{-ipc}\right](a-x) - K_d x,$$

und im Gleichgewichtszustand erhalten wir:

$$Q = \frac{J\left[1-e^{-ipc}\right](a-y)}{py}$$

Das Gleichgewicht wird durch das vom Katalysator absorbierte Licht zustande gebracht und unterhalten. Bei Abblendung des Lichtes kehrt das System in den früheren Zustand zurück. Diese Gleichung für den einfachsten normalen Fall einer Reaktionskomponente unterscheidet sich von der gewöhnlichen Gleichung nur dadurch, daß hier das absorbierte Licht unverändert bleibt. Da die Lichtabsorption in den meisten Fällen sehr gering ist, so kann die Gleichung noch mehr vereinfacht werden:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_l J i c\,(a-x) - K_d x$$

oder

$$Q = \frac{Jic(a-y)}{y}$$

Bei starker Absorption erhalten wir dagegen

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K_l J}{p}(a-x) - K_d x$$

und

$$Q = \frac{J(a-y)}{py}.$$

Es kann aber der Fall sein, daß das Gleichgewicht sich auch im Dunkeln einstellt und folgenden Ausdruck ergibt:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_d'(a-x) - K_d'' x.$$

Dann ist

$$Q' = \frac{a-y}{y}$$

Fügt man zu diesem Dunkelgleichgewichte den Lichtkatalysator hinzu, so stellt sich das oben angegebene Gleichgewicht ein. Da die beiden Vorgänge voneinander unabhängig sind, so müssen sie sich

nach dem Additionsprinzip additiv verhalten, und die Gleichung für die gesamte Reaktion erhält folgenden Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d(a-x)}{dt} &= \frac{KJ}{p}\left[1-e^{-ipc}\right](a-x)+K_d'(a-x)-K_d''x \\ &= \left|\frac{KJ}{p}\left[1-e^{-ipc}\right]+K_d'\right|(a-x)-K_d''x. \end{aligned}\right\}$$

Es erfolgt praktisch eine Gleichgewichtsverschiebung nach einer Seite hin. Im Gleichgewichtszustande erhalten wir:

$$K_d''y = \left|\frac{KJ}{p}\left[1-e^{-ipc}\right]+K_d'\right|(a-y).$$

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einstellung des Dunkelgleichgewichtes im Verhältnis zu der Lichtreaktion sehr klein, so können wir praktisch $K_d'=0$ setzen, dann erhalten wir den früheren Ausdruck, und es stellt sich praktisch ein Lichtgleichgewicht ein. Tatsächlich wird sich aber das Gleichgewicht sehr langsam verändern, doch nur solange, bis auch das Dunkelgleichgewicht sich eingestellt hat.

Bei schwacher Lichtabsorption erhalten wir für das Gleichgewicht den Ausdruck:

$$K_d''y = [KJic + K_d'](a-y) \text{ oder}$$

$$Q = \frac{K_d''}{KJic+K_d'} = \frac{a-y}{y}.$$

Ebenso kann der Katalysator nur den zweiten Teil des Dunkelgleichgewichtes beeinflussen; dann erhalten wir:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_d'(a-x)-K_d''x-\frac{K_1J}{p}\left[1-e^{-ipc}\right]x.$$

Die Spezialfälle können auf ähnliche Weise abgeleitet werden.

Es können auch Fälle vorkommen, wo die beiden Teilreaktionen des Dunkelgleichgewichts durch verschiedene Lichtkatalysatoren beeinflußt werden und die Reaktionsgeschwindigkeiten der lichtkatalytischen Vorgänge derart groß sind, daß die ersteren vernachlässigt werden können. Wir erhalten dann ein praktisch reines lichtkatalytisches Gleichgewicht.

Es sind auch Fälle denkbar, wo nicht ein, sondern mehrere Lichtkatalysatoren gleichzeitig wirksam sind, oder wo während der Reaktion sich die Katalysatoren bilden; dementsprechend werden sich die Reaktionsgleichungen kompliziert gestalten. Ihre Aufstellung wird aber auf denselben Prinzipien fußen, solange es sich um Kontaktkatalyse handelt, bei der, wie gesagt, die einfache Proportionalität zwischen der vorhandenen Katalysatormenge und dem von ihr absorbierten Lichte existiert.

6. Übertragungskatalyse.

Die zweite Möglichkeit ist die, daß der Katalysator in dem vorhandenen chemischen System eine Reihe von Zwischenreaktionen verursacht, von denen jede eine größere Geschwindigkeit als die ursprüngliche Reaktion besitzt, wodurch auch die Gesamtgeschwindigkeit eine größere wird. Von diesen Zwischenreaktionen brauchen gar nicht alle lichtempfindlich zu sein, sondern manche können auch gewöhnliche Dunkelreaktionen sein. Der innere Mechanismus des Gesamtvorgangs wird sich aus den einzelnen Vorgängen summieren und einen ziemlich komplizierten Charakter tragen. Versuchen wir die einfachsten Beispiele mathematisch zu bearbeiten. Nehmen wir an, daß der Katalysator eine Reaktion in zwei Teilreaktionen teilt. Bezeichnen wir die Reaktionskomponenten durch A und B, das Endprodukt durch D und den Katalysator durch C. Die ursprüngliche Reaktion:

$$A + B = D$$

verläuft sehr langsam; ob sie lichtempfindlich ist oder nicht, ist belanglos. Man fügt ihr einen Katalysator hinzu, der sie in zwei Teilreaktionen teilt:

$$A + C = E,$$
$$E + B = D + C.$$

E ist ein Zwischenprodukt, das wieder verschwindet, und der Katalysator C entsteht von neuem. Die beiden Teilreaktionen verlaufen mit größerer Geschwindigkeit als die ursprüngliche Reaktion.

Hier können verschiedene Spezialfälle eintreten.

1. Die erste Teilreaktion ist lichtempfindlich und die zweite nicht; 2. es trifft das Umgekehrte zu, oder 3. beide Teilreaktionen sind lichtempfindlich.

1. Fall. Die erste Teilreaktion ist eine reine Lichtreaktion, die zweite eine Dunkelreaktion. Die lichtempfindliche Komponente ist hier der Katalysator, der nur einen Streifen der photochemischen Absorption besitzt. Demzufolge würden wir die Reaktionsgleichung

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{KJ}{p}\left[1 - e^{-ip(c-x_1)}\right](a - x_1) \qquad (36)$$

erhalten.

Die zweite Teilreaktion ist eine reine Dunkelreaktion, deren Gleichung die Gestalt hat:

$$\frac{dx_2}{dt} = K_d(e - x_2)\,(b - x_2).$$

Der Gesamtvorgang summiert sich aus den beiden Einzelreaktionen und läßt sich in seiner allgemeinen Form nicht integrieren.

Die mathematische Bearbeitung aller dieser Fälle ist sehr kompliziert, und es würde uns zu weit führen, alle diese mathematischen Ableitungen wiederzugeben. Es sei hier auf eine Arbeit von A. Rakowsky [1]) verwiesen, in der die Lösung der Gleichung der Dunkelfolgereaktionen in allgemeiner Form und für mehrere Spezialfälle gegeben worden ist. Diese Ableitungen können auch bei der Behandlung unseres Problems sehr nützlich sein.

Beispiel der Übertragungskatalyse.

Oxydation der phosphorigen Säure.

Die Oxydation der phosphorigen Säure $H_3PO_3 + O = H_3PO_4$ läßt sich durch HJ in zwei Teilreaktionen:

1. $2\,HJ + O + \text{Licht} = J_2 + H_2O$,
2. $H_3PO_3 + H_2O + J_2 = H_3PO_4 + 2\,HJ$

zerlegen. Die erste Reaktion wird durch das Licht stark beschleunigt und bildet freies Jod, das durch die phosphorige Säure wieder verschluckt wird. Wir beobachten anfangs eine allmählich anwachsende Gelbfärbung der Lösung, die ein Maximum erreicht und dann wieder allmählich ausbleicht.

Da HJ und H_3PO_3 im Verhältnis zu O_2 in großem Überschuß genommen werden, so sind beide Reaktionen erster Ordnung, und die gesamte Veränderung der Jodkonzentrationen wird durch die Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = \frac{d(J_1)}{dt} + \frac{d(J_2)}{dt} = K_1\ I\,(O_2) - K_2\,(J)$$

wiedergegeben, deren Integration uns den Ausdruck für die Jodkonzentration

$$(J) = \frac{(O_2)_0 K_1 I}{K_1 I - K_2}\left(e^{-K_2 t} - e^{-K_1 I t}\right)$$

liefert; $(O_2)_0$ ist die Anfangskonzentration des Sauerstoffs.

Die experimentelle Prüfung wurde von Luther und Plotnikow [2]) ausgeführt. In der Tabelle 46 ist ein Beispiel angeführt, das durch die Kurve der Fig. 197 veranschaulicht ist.

Je größer die Geschwindigkeit der Jodabsorptionsreaktion ist, desto weniger wird freie Bildung von Jod stattfinden. Bei sehr großen Geschwindigkeiten würde es überhaupt nicht wahrnehmbar auftreten, und wir hätten den Eindruck, daß es sich um eine reine kontaktkatalytische Reaktion handelt.

Dies ist vorläufig der einzige quantitativ untersuchte Fall. Vielleicht könnte man dieser Klasse von Erscheinungen noch die Reaktion

---

1) A. Rakowsky, Zeit. f. phys. Chem. **57**, 321 (1907).
2) R. Luther und J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **61**, 539 (1908).

Tabelle 46.

t'	$(J)\cdot 10^3$ beob.	$(J)\cdot 10^3$ ber.
0	0	0
5	0,162	0,159
10	0,300	0,283
15	0,400	0,378
20	0,475	0,450
25	0,500	0,504
30	0,550	0,543
40	0,612	0,583
50	0,637	0,597
60	0,625	0,589
70	0,612	0,569
90	0,550	0,513
110	0,462	0,451
150	0,350	0,337
180	0,275	0,268
210	0,212	0,212
245	0,162	0,162
300	0,102	0,106

$KI = 0{,}0407$
$K_2 = 0{,}0077$
$t'_{max.} = 50{,}1'$ beobachtet
$t'_{max.} = 53{,}0'$ berechnet

Es wurden als Anfangskonzentrationen genommen:
$(KJ) = 1{,}00$; $H_3PO_3 = 0{,}296$,
$(^1/_2O_2) = 0{,}88 \cdot 10^{-3}$.
$T = 30^0$.

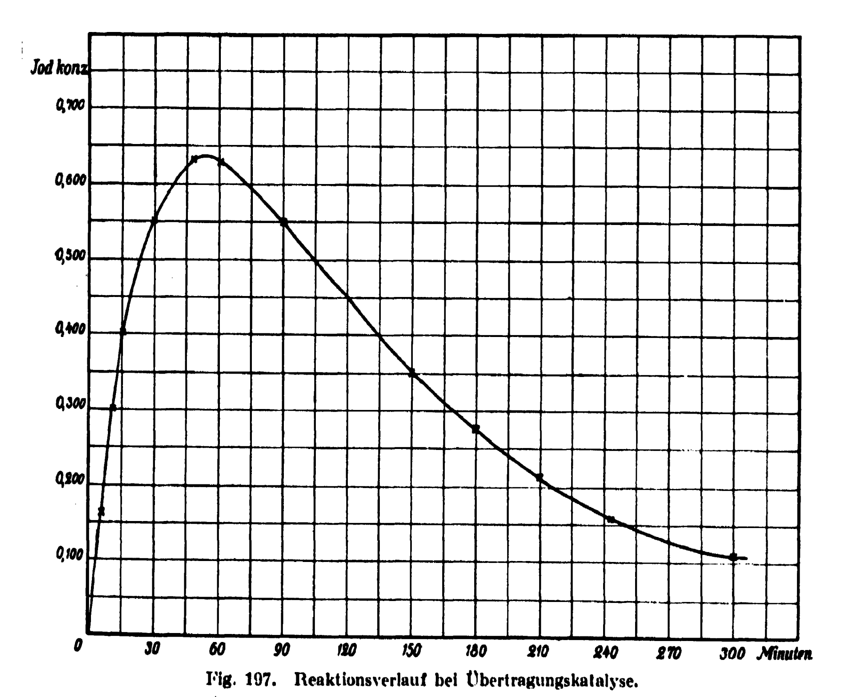


Fig. 197. Reaktionsverlauf bei Übertragungskatalyse.

zwischen Jod und Diazoessigester:

$$J_2 + N_2CHCOOC_2H_5 = N_2 + J_2CHCOOC_2H_5$$

einreihen, bei der nach Newling, Staveley, Moelwyn-Hughes (Far. Soc. **26**, 1155, 1933) beim Belichten Jod gegen N_2 ausgetauscht wird; als zweite Phase tritt der Zerfall der gebildeten Verbindung unter Jodausscheidung ein. Mißt man den Reaktionsverlauf nach dem Jodgehalt, so bekommt man eine ähnliche Kurve wie bei J + phosphorige Säure.

7. Chemische Katalyse.

Die chemische Katalyse bei den Lichtreaktionen unterscheidet sich von der photochemischen insofern, als sie in das Reaktionssystem keinen Streifen der photochemischen Absorption einführt; sie ist demzufolge von dem Lichtfaktor unabhängig.

Chemisch katalytisch können auch lichtbeständige, d. h. photochemisch gesättigte Körper wirken; auch die Lichtkatalysatoren können in dem Strahlenbereich, den sie nicht absorbieren und wo sie nicht photoaktiv sind, als einfache chemische Katalysatoren wirken. Die chemische Katalyse ist allen bekannten Gesetzen der Dunkelkatalyse unterworfen; sie ändert nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und ist eine Funktion der Konzentration des Katalysators und der Zeit; bezeichnen wir sie durch $F(c, t) = K$.

Demzufolge erhalten wir für die Lichtreaktionsgleichung, die durch die chemische Katalyse beeinflußt wird, folgenden Ausdruck:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{F(c,t)\,I}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right].$$

Je nach der Art der Funktion F erhalten wir verschiedene Variationen der Katalyse; fällt die Abhängigkeit von t fort, so erhalten wir eine konstante Wirkung des Katalysators; bildet sich während der Reaktion ein neuer Katalysator oder verschwindet ein vorhandener, so erhalten wir eine mehr oder weniger komplizierte Beziehung, die uns die auftretende positive oder negative Autokatalyse charakterisiert. Es wird angenommen, daß dem Leser alle möglichen Spezialfälle der Dunkelkatalyse bekannt sind, und demzufolge wird von ihrer Beschreibung hier Abstand genommen. Als Spezialfall der chemischen Katalyse kann die photochemische Nachwirkungserscheinung betrachtet werden. Unter dem Einflusse des Lichtes bilden sich Dunkelkatalysatoren, die eine neue Reaktion hervorrufen, die auch nach dem Abblenden des Lichtes nach ihren eigenen Gesetzen weiter vor sich geht.

Man könnte zur chemischen Katalyse auch die Erscheinung des Desaktivierens der photochemischen Komponente durch Stöße zweiter Art der sonst indifferenten Körper einreihen. Meist ist der Effekt

negativ, d. h. der Aktivierungszustand wird abgeschwächt. Derartige Wirkungen kann auch das Medium selbst ausüben. Dieses wichtige und interessante Gebiet kommt erst jetzt zur Entwicklung.

V.

Lichtreaktionen mit mehreren aktiven Komponenten und andere komplizierte Fälle.

1. Erster Fall — eine Komponente ist photoaktiv, die andere nicht.

Es handelt sich um Aufstellung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für den einfachsten Lichtreaktionstypus mit mehreren Reaktionskomponenten, unter denen sich auch gewöhnliche, photochemisch nicht aktive Komponenten befinden.

Die Geschwindigkeit muß proportional den von allen photoaktiven Komponenten absorbierten Lichtmengen $A_1, A_2, \ldots$ und den Konzentrationen der nicht photoaktiven Reaktionskomponenten $(a-x)$ usw. sein.

Demzufolge ist die Reaktionsgleichung für die Abnahme der Stoffmenge M in ihrer allgemeinen Form folgendermaßen zu schreiben:

$$-\frac{dM}{dt} = K A_1 A_2 \ldots A_n (a-x)^{n_1} (b-x)^{n_2} \ldots (q-x)^{n_n},$$

wo $A_1, A_2 \ldots$ die von den photochemischen Komponenten absorbierten Lichtmengen, und $a, b, c \ldots q$ die Konzentrationen aller Dunkelkomponenten (nicht photoaktiven) bedeuten.

Zunächst beschränken wir uns auf zwei Komponenten, eine photochemisch inaktive mit der Anfangskonzentration a und eine photoaktive Komponente mit der Anfangskonzentration b.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{v d(b-x)}{dt} = K J_0 S \left[1 - e^{-ip(b-x)}\right] (a-x)^n. \qquad (37)$$

Zur Vereinfachung der Ableitungen betrachten wir den Fall, wo der Exponent $n = 1$ ist.

Die Gleichung erhält dann folgende Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0}{p} \left[1 - e^{-ip(b-x)}\right] (a-x).$$

a) Erster Grenzfall der sehr starken Absorption.

Die Exponentialfunktion $e^{-ip(b-x)}$ kann gleich Null genommen werden, und wir erhalten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K J_0}{p} \cdot (a-x)$$

oder nach Integration:

$$K J_0 = p \, \frac{\ln \frac{a}{a-x}}{t}$$

Wir erhalten eine einfache logarithmische Beziehung in bezug auf die Änderung der Konzentration der nicht photoaktiven Komponente; der Reaktionsverlauf ist dabei noch von der Lichtintensität J und der Schichtdicke p abhängig.

Wählt man die Konzentration a im Verhältnis zu b sehr groß, so kann diese während des Reaktionsverlaufs praktisch als konstant angesehen werden. Dann erhalten wir eine Reaktion nullter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0a}{p}$$

oder

$$x = \frac{KJ_0a}{p}t \quad \text{oder} \quad KJ_0 = \frac{px}{at},$$

d. h. wir erhalten eine lineare Gleichung.

b) Zweiter Grenzfall der sehr schwachen Lichtabsorption.

Entwickeln wir wieder die Exponentialfunktion in eine Reihe, und begnügen wir uns mit dem ersten Gliede.

Dann erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = KJ_0i(b-x)(a-x).$$

Die Integration ergibt uns die bekannte Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$KJ_0i = \frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} : t$$

(falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist).

Hier sind noch folgende Fälle denkbar: eine der Konzentrationen, z. B. a, ist gegenüber der anderen sehr groß; dann erhalten wir wieder die Reaktionsgleichung erster Ordnung:

$$KJ_0i = \frac{\ln\frac{b}{b-x}}{at}.$$

Ist b sehr groß gegen a, dann erhalten wir

$$KJ_0i = \frac{1}{b}\ln\frac{a}{a-x} : t.$$

c) Dritter Grenzfall der konstanten Absorption.

Durch technische Findigkeit können wir die Konzentration der photoaktiven Komponente konstant erhalten. Dann erhält die Gleichung folgende Gestalt:

$$+\frac{dx}{dt} = \frac{KJ_0}{p}\left[1 - e^{-i_1b}\right](a-x).$$

Die Integration ergibt

$$K J_0 = \frac{p \ln \frac{a}{a-x}}{[1 - e^{-ipb}]t}.$$

Wird auch a konstant gehalten, so erhalten wir:

$$x = \frac{K J_0}{p} [1 - e^{-ipb}] \, a t.$$

d) Normale Absorption.

In dem Falle, wo a gegenüber b sehr groß genommen oder künstlich konstant gehalten wird, läßt sich die allgemeine Formel leicht integrieren:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0 a}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}].$$

Das Integral erhält die uns bekannte Form:

$$K J_0 i = \frac{ipx + \ln \frac{[1 - e^{-ipb}]}{[1 - e^{-ip(b-x)}]}}{at}$$

bei $t = 0$ und $x = 0$; oder

$$K J_0 i = \frac{ip(x_2 - x_1) + \ln \frac{[1 - e^{-ip(b-x_1)}]}{[1 - e^{-ip(b-x_2)}]}}{a(t_2 - t_1)}$$

Für den allgemeinen Fall ist die direkte Integration undurchführbar. Man ist gezwungen, Reihenentwicklungen vorzunehmen, und mehrere Glieder derselben zu benutzen.

Die allgemeine Formel hat die Gestalt:

$$-\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{K J_0}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}] (a-x)^n.$$

Das Integral ist gleich:

$$\frac{K J_0 t}{p} = \int \frac{dx}{(a-x)^n [1 - e^{-ip(b-x)}]}$$

$$= \int \frac{dx}{(a-x)^n \left[ip(b-x) - \frac{i^2 p^2 (b-x)^2}{1 \cdot 2} + \frac{i^3 p^3 (b-x)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \right]}$$

$$= \int \frac{dx}{ip(b-x)(a-x)^n \left| 1 - ip \frac{(b-x)}{1 \cdot 2} + i^2 p^2 \frac{(b-x^2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdots \right|}$$

Durch Anwendung der Formel:

$$(1 + a_1 x + a_2 x^2 \dots)^{-1}$$
$$= 1 - a_1 x + (a^2 - a_2) x^2 - (a^3 - 2 a_1 a_3) x^3 +$$

läßt sich das ganze Integral in eine Reihe von Integralen zerlegen, deren Integration durchführbar ist.

2. Zweiter Fall — beide Komponenten sind photoaktiv.

Jede Komponente besitzt je einen Streifen der photochemischen Absorption. Hier sind zwei Möglichkeiten vorhanden.

Einerseits kann die Reaktion auch dann vor sich gehen, wenn nur eine Komponente erregt wird. Dann wirkt die andere wie die gewöhnliche Dunkelkomponente ein, und wir haben es mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Fall zu tun.

Andererseits findet nur dann eine chemische Wirkung statt, falls die beiden Komponenten gleichzeitig erregt werden; dann muß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den von beiden Komponenten einzeln absorbierten Lichtmengen sein, d. h.

$$-\frac{v\,d\,(b-x)}{dt} = K A_1 A_2.$$

Es kann auch beides eintreten, nämlich, daß die Reaktionskomponenten auf verschiedene Weise in die Reaktion treten.

Wir wollen hier den Fall der gleichzeitigen Einwirkung der beiden photoaktiven Komponenten aufeinander näher behandeln.

Die technische Durchführung der Versuche für derartige Fälle ist nicht einfach. Hier kann die Apparatur Fig. 181 S. 316 verwendet werden. Man kann auch die Methode der Doppelfilter benutzen, d. h. solcher, die gleichzeitig zwei hier in Betracht kommende Lichtwellenlängen herausfiltrieren. Die Apparatur Fig. 198 könnte ebenfalls in Betracht kommen. g ist ein Spiegelglas, das den filtrierten Strahl J_1 durchläßt und den Strahl J_2 reflektiert. Auf diese Weise fallen die beiden Strahlen gleichzeitig in das Reaktionsgemisch durch die Seite a ein. Das Spiegelglas kann außerdem mit dünnen Metallfolien (Ag, Au, Pt, Cu usw.) bedeckt werden, die einerseits eine bessere Spiegelung ergeben und andrerseits selbst als Lichtfilter dienen können.

Die von den beiden Komponenten absorbierten Lichtmengen sind

$$A_1 = J_1 S\,[1 - e^{-i_1 p(a-x)}] \text{ und } A_2 = J_2 S\,[1 - e^{-i_2 p(b-x)}],$$

falls die beiden Belichtungsflächen gleich sind.

Demzufolge ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$+\frac{V\,dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2\,[1 - e^{-i_1 p(a-x)}]\,[1 - e^{-i_2 p(b-x)}]. \quad (38)$$

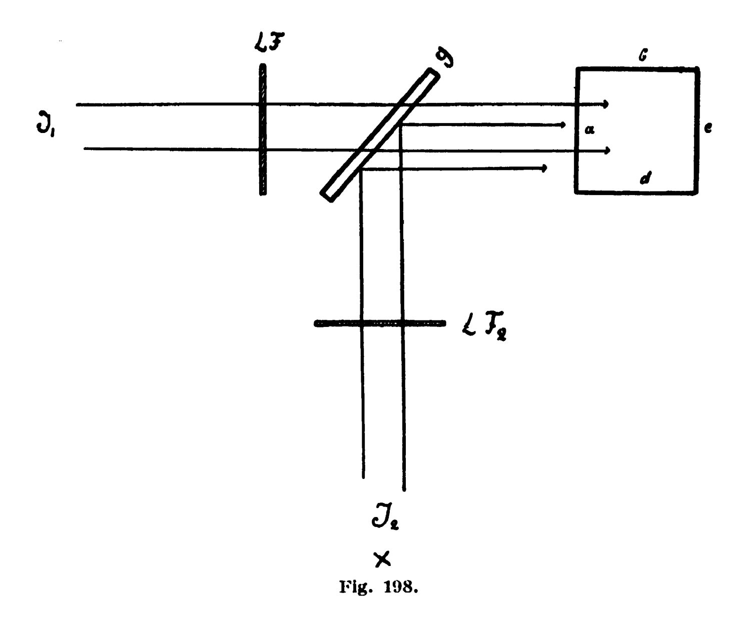


Fig. 198.

Diese Gleichung ist selbstverständlich für die Fälle anwendbar, wo die Streifen der photochemischen Absorption der beiden Körper sich nicht decken, sondern getrennt voneinander liegen und keinen Farbensummeneffekt, der auf der S. 289 beschrieben worden ist, ergeben.

Betrachten wir einige Grenzfälle näher:

a) Beide Komponenten absorbieren sehr stark:

Dann wird

$$\frac{V\,dx}{dt} = KJ_1J_2S^2$$

oder

$$x = \frac{K_0St}{p},$$

wo $K_0 = KJ_1J_2$, ist.

Wir erhalten eine lineare Gleichung.

b) Beide Komponenten absorbieren sehr schwach.

Dann erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = KJ_1J_2i_1i_2V(a-x)(b-x)$$

oder nach der Integration

$$K_0Vt = \frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

wo $K_0 = KJ_1J_2i_1i_2$ ist.

c) Eine Komponente absorbiert stark, die andere schwach.

Nehmen wir an, daß i_1 sehr groß und i_2 sehr klein ist. Nach den üblichen Umformungen erhalten wir:

$$\frac{V\,dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 \left[1 - e^{-i_1 p(b-x)}\right]$$

oder weiter

$$\frac{V\,dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 i_2 p\,(b-x).$$

Durch Integration erhalten wir

$$K_0 i_2 = \frac{\ln \frac{b}{b-x}}{St}.$$

Ist umgekehrt i_2 sehr groß und i_1 sehr klein, so erhalten wir

$$K_0 i_1 = \frac{\ln \frac{a}{a-x}}{St},$$

wo $K_0 = K J_1\, J_2$ ist.

d) Beide Komponenten besitzen mittlere Absorption.

Wir können die Konzentration der einen Komponente, z. B. b, künstlich durch stetige Zufuhr des Körpers konstant erhalten.

Dann nimmt die allgemeine Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{V\,dx}{dt} = K J_1 J_2 S^2 \left[1 - e^{-i_1 pb}\right]\left[1 - e^{-i_2 p(a-x)}\right]$$

Durch Integration erhalten wir:

$$K J_1 J_1 i_2 S^2 t = \frac{i_1 px + \ln \frac{\left[1 - c^{-i_2 p(a)}\right]}{\left[1 - e^{-i_2 p(a-x)}\right]}}{\left[1 - e^{-i_1 pb}\right]} \cdot v.$$

Im normalen Fall ist die Integration der allgemeinen Gleichung nur dann ausführbar, wenn das Verhältnis $i_2 : i_1$ eine ganze Zahl bildet.

Nehmen wir es z. B. gleich 2 an, und bezeichnen $i_2 : i_1 = n = 2$. Bezeichnen wir weiter durch

$$Q = e^{-i_1 p(b-a)}, \quad y = e^{+i_1 p(a-x)}, \quad dy = -i_1\, p e^{i_1 p(a-x)} dx,$$

dann können wir schreiben:

$$\frac{K J_1 J_2 S^2}{V} t = \frac{-1}{i_1 p} \int \frac{y^2 dy}{(y-1)(y^2-Q)} + \text{Konst.}$$

$$= -\frac{1}{i_1 p}\left\{\frac{1}{1-Q} \ln (y-1) + \frac{1}{2}\frac{\sqrt{Q}}{\sqrt{Q}-1} \ln (y-\sqrt{Q}) + \frac{1}{2}\frac{\sqrt{Q}}{\sqrt{Q}+1} \ln (y+\sqrt{Q})\right\} + \text{Konst.}$$

Ist das Verhältnis $i_2 : i_1$ keine ganze Zahl, so müssen die Exponentialfunktionen in Reihen entwickelt und nach entsprechenden Umformungen integriert werden.

Der Fall zweier gleicher Komponenten.

Wenn wir bei der obigen Gleichung $a = b$, $i_1 = i_2$, $J_1 = J_2$ setzen, so heißt das, daß wir es in diesem Falle mit zwei gleichen Molekülen zu tun haben, und daß die Reaktion beim gleichzeitigen Zusammenwirken der beiden Moleküle eintritt, wobei es sich um Photolyse sowohl als auch um Polymerisation oder Umlagerungen handeln kann. Die mathematische Ableitung für verschiedene Spezialfälle muß durchgeführt werden. Folgende Fälle wollen wir vom allgemeinen Standpunkte aus kurz besprechen. (Vgl. Kap. c S. 288 am Anfange dieses Teiles.)

Als ersten Spezialfall nehmen wir den an, wo beide Moleküle aktiviert werden müssen, damit nach dem Zusammenstoß der beiden eine Reaktion eintritt. Weiter kann die Reaktion auf die Weise erfolgen, daß ein aktiviertes Molekül mit einem nichtaktivierten zusammentreffen muß, damit eine Reaktion stattfindet. Eine Aktivierung der Moleküle kann auch auf Kosten der während der Reaktion frei werdenden Reaktionsenergie stattfinden (s. Kap. e S. 234 Teil II).

Und endlich ist der Fall denkbar, wo das im Lichte aktivierte Molekül erst die Hälfte oder einen andern Teil seiner Aktivierungsenergie einem anderen, nichtaktivierten Molekül abtreten muß, damit beim Zusammentreffen der beiden so aktivierten Moleküle eine Reaktion eintritt. Wir haben genug Beispiele für alle diese Fälle. Bei dieser Art von Untersuchungen, die sehr schwierig und kompliziert sind, muß man mit der Möglichkeit der Desaktivierung durch Stöße zweier Art oder durch Selbstdesaktivierung rechnen. Ist eine solche vorhanden, so kompliziert sich die Untersuchung bedeutend. In den Fällen, wo es sich um zwei oder mehrere, aber verschiedene Komponenten handelt, gestalten sich die Verhältnisse noch komplizierter. Als Folge aller dieser Komplikationen tritt eine Änderung des Exponenten der Lichtintensität des einwirkenden Lichtes ein, Er kann kleiner und auch größer als Eins sein.

Mit dem Problem der Potenz der Intensität haben sich viele Forscher beschäftigt; hier seien zur Illustration der Kompliziertheit und Verworrenheit dieser Frage einige [1]) Resultate tabellarisch zusammengestellt. Die Dunkelreaktionen wurden nach dem Plotnikowschen Additionsgesetz abgezogen.

[1]) Bhattacharya und Dhar, Zeit. Elektrochem. **32**, 561 (1926); Indian Journ. **6**, 473, 523 (1929); Zeit. Anorg. Ch. **169**, 381 (1928); **175**, 357 (1928); **196**, 26 (1931); **176**, 372 (1928); **192**, 210 (1930). Malavija, Dhar und Bhagwat, Zeit. Anorg. Ch. **199**, 406 (1931). Morgan und Crist, J. am. Ch. S. **49**, 960 (1927). Dhar, Proc. Acad. Wet. Amsterdam **18**, 1907 (1916). Verma und

Reaktionsgemisch.		Potenz der Intensität.
$Na_3Co(NO_2)_6$ Sonnenlicht	nach Bhatt., Dhar u. a.	$^1/_2$
$K_3Co(C_2O_4)_3$ Sonnenlicht	„ „	$^1/_2$
$K_3Co(C_2O_4)_3$ Glühlampenlicht	„ „	1
$K_2S_2O_8$	„ „	$^3/_2$
„ „	nach Morgan und Crist	1
$K_2S_2O_8 + J_2$	nach Bhatt., Dhar u. a.	1
Br_2 + Methylalkohol	„ „	$^1/_2$
Br_2 + Äthylalkohol	„ „	$^1/_2$
Br_2 + Propylalkohol	„ „	1 (566 mμ), $^1/_2$ (680—850 mμ)
Br_2 + Isopropoylalkohol	„ „	1 (566, 850 mμ), $^1/_2$ (680 mμ)
Br_2 + Butylalkohol	„ „	1 (560, 850 mμ), $^1/_2$ (680 mμ)
CrO_3 + Zitronensäure	„ „	$^1/_2$
CrO_3 + Zitronensäure	„ „	$^1/_2$
„ „ id. + $MnSO_4$	„ „	1
CrO_3 + Weinsäure	„ „	$^1/_2$
CrO_3 + Weinsäure + $MnSO_4$	nach Bhatt., Dhar u. a.	1
CrO_3 + Milchsäure	„ „	$^1/_2$
CrO_3 + Milchsäure + $MnSO_4$	„ „	1
CrO_3 + Oxalsäure	„ „	1
Azeton + J_2 + HCl	„ „	$^1/_2$
Milchsäure + $KMnO_4$ + $MnSO_4$	„ „	$^1/_2$
Weinsäure + $KMnO_4$ + $MnSO_4$	„ „	$^1/_2$
$K_2C_2O_4 + J_2$	„ „	1
$FeSO_4 + J_2$	„ „	variable
$N_2H_4 + J_2$	„ „	$^1/_4$—$^3/_2$
Selenzelle	nach Michelsen	2
Zimtsäure + Br_2	nach Berthoud und Nicolet	$^1/_2$
$H_2 + Br_2$	nach Bodenstein, Lütkemeyer, Briers, Chapman	1—$^1/_2$
$FeCl_3 + NH_4CNS$	nach Bhattacharya-Dhar	$^1/_2$
Neozyanin + O_2	nach Bhattacharya-Dhar	$^1/_2$

Dhar, Zeit. Anorg. Ch. **184**, 58, 96 (1929). Bhagwat und Dhar, Zeit. Anorg. Ch. **197**, 18 (1931). Michelsen, Zeit. T. Ph. **11**, 511 (1930). Dhar, Proc. Wett. Ak. Amst. **18**, 1084 (1916); Indian J. Ch. S. **6**, 475, 197 (1929); Jour. Ch. S. **161**, 707 (1917). Mukerji-Dhar, J. ph. chim. **32**, 1308 (1928). Kornfeld-Müller, Z. ph. Ch. **117**, 242 (1925). Baly-Barker, J. Ch. S. **119**, 653 (1931). Marshall, J. ph. Ch. **29**, 1453 (1925). Ghosh-Nandy, Indian J. Ch. S. **6**, 975 (1929). Bhattacharya-Dhar, Indian J. Ch. S. **6**, 879 (1929). Murty-Dhar, Indian J. Ch. S. **7**, 985 (1930). Briers und Chapman, Jour. Chem. Soc. 1807 (1928). Berthoud und Mitarbeiter, Far. Soc. **21**, 554 (1925); Helv. Chim. Acta, **10**, 475 (1927). Bodenstein und Lütkemeyer, Zeit. phys. Chem. **114**, 208 (1924).

Rochelle-Salz + Br_2 + Na-Azetat nach Mukerji-Dhar	2—1
Chininsulfat + CrO_3 nach Mukerji-Dhar	2, 1, 1/2
$K_2C_2O_4$ + Br_2 nach Bhattacharya-Dhar	1—1/2
H_2 + Cl_2 nach Kornfeld, Müller, Baly, Barker, Marshall	1 —1/2
Natriumformiat nach Mukerji-Dhar	2—1—1/2
Formaldehyd + Na_2WoO_4 nach Ghosh-Nandy	1/2
Zuckerinversion nach Bhattacharya-Dhar	1/2
HNO_2-Photolyse nach Murty-Dhar	1/3

Vierter Teil.

Lichtreaktionen.

Einleitung.

Eine ziemlich große Anzahl Lichtreaktionen ist uns schon bekannt, deren Untersuchung meist einen qualitativen Charakter trägt. Sehr wenige und dabei vorwiegend Gasreaktionen sind es, die einigermaßen detailliert kinetisch analytisch untersucht worden sind. Das Hauptgebiet — die organische Photochemie — hat sich am schwächsten entwickelt, und in der letzten Zeit ist es ganz vernachlässigt worden. In diesem Gebiete sind überhaupt noch keine praktischen Regeln gefunden worden. Die erste Frage, die bei der Betrachtung des photochemischen Versuchsmaterials entsteht, ist die: was soll man unter Photoaktivität verstehen? Wie soll man sie charakterisieren und messen? Man könnte glauben, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als solche Charakteristik dienen könnte. Aber wenn man in Betracht zieht, wie sie von verschiedenen Faktoren, wie Medium, Temperatur, Zusatz fremder Körper, Katalysatoren, Desaktivatoren allerlei Art usw. abhängig ist, so ist es klar, daß eine so veränderliche Größe nicht als ein Charakteristikum dienen kann. Etwas Ähnliches wie die Spannungsreihe der Metalle in der Elektrochemie haben wir in der Photochemie nicht. Die Quantenausbeute ist, wie wir gesehen haben, ähnlich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ebenfalls kein zuverlässiges Kriterium. Also in welcher Richtung soll man suchen, damit man irgendwie der Lösung des Problems näher kommt? Versuchen wir zuerst die Frage zu beantworten: was bedingt eigentlich die Photoaktivität? Aus dem zweiten Teile folgt, daß die Photoaktivität mit der Veränderung der Elektronenlage im Molekül infolge der Lichtabsorption eng verbunden ist. Ein Teil der absorbierten Lichtenergie wird dabei zur chemischen Aktivierung der Moleküle verwendet, wobei nicht nur die freien Elektronen der äußeren Schale, sondern auch die ungesättigten und gespannten Zustände an diesem Prozesse der Aktivierung teilnehmen. Die festen Bindungen der Elektronenpaare scheinen dagegen in dem hier in Frage kommenden Strahlungsgebiete vom Ultrarot bis zum Schumann-Ultraviolett der Aktivierung nicht zugänglich zu sein. Die Elektronenpaare der festen Bindungen, die

photochemisch inaktiv sind, wollen wir als photochemisch gesättigt, die übrigen Zustände als photochemisch ungesättigt und die freien Elektronen einfachheitshalber als photochemische Valenzelektronen bezeichnen. Von diesem Gedankengang geleitet, hat der Verfasser im Jahre 1918 die Theorie der „Photochemischen Valenz" entwickelt, die das Versuchsmaterial, besonders in der organischen Photochemie, einigermaßen übersichtlich einteilen läßt und auch manche Richtlinien über den möglichen Verlauf der Lichtreaktionen ergibt. Es wird aber noch viel Zeit vergehen, und manches muß sich in der Photochemie ändern, bis diese Theorie eine quantitative Fassung erhalten wird. Vorläufig kann sie als ein Wegweiser in dem photochemischen Labyrinth manchen Nutzen bringen.

I.

Photochemische Valenztheorie.

a) Photoaktivität der Elemente.

Wir wollen nun versuchen, das in diesem Teile dieses Werkes gesammelte Versuchsmaterial vom Standpunkte dieser Annahme zu betrachten, und beginnen mit den Elementen. In der Tabelle 47 sind die Elemente nach dem periodischen System geordnet.

Die angewandte Lichtempfindlichkeitsskala ist ziemlich willkürlich und wurde dem Gefühle nach aufgestellt, weil wir noch keinen Maßstab für Lichtempfindlichkeit besitzen. In der Mitte, wo die mehrwertigen, d. h. diejenigen Elemente sich befinden, denen die meisten freien Elektronen anhaften, sind auch die photoaktivsten Elemente angehäuft, während an den seitlichen Rändern der Tabelle die Elemente der nullten Gruppe stehen, die keine freien Valenzelektronen besitzen, und die auch nicht photoaktiv sind. Denkt man sich die Tabelle zylinderförmig aufgerollt, so erhält man eine Spirale, auf der die Elemente in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen sind.

Bei einem Teil der Elemente fehlen die Angaben über ihre Lichtempfindlichkeit. Eigentlich müssen auch diese lichtempfindlich sein, weil sie freie Valenzelektronen enthalten. Hier sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß eine Lichtempfindlichkeitsangabe wertlos ist, wenn nicht auch die Wellenlänge der chemisch einwirkenden Strahlen angegeben wird. Eine praktische Prüfung auf Lichtempfindlichkeit ist aber nur in einem begrenzten Teile des Spektrums möglich, der von etwa 800 $m\mu$ bis etwa 200 $m\mu$ reicht. Was jenseits 200 $m\mu$ bis zu den Röntgenstrahlen liegt, bleibt vorläufig infolge des Fehlens entsprechender Lichtquellen für uns verschlossen. Auch das vorhandene, besonders das von älteren Forschern herrührende Versuchsmaterial ist in dieser Beziehung sehr mangelhaft. Denn die meisten Forscher

benutzen entweder Kohlenbogenlicht oder Sonnenlicht. Diese beiden Lichtquellen liefern uns Strahlen, die höchstens bis 290 mμ reichen. Dabei wurde meistens noch mit gewöhnlichen Glasgefäßen gearbeitet, welche nur die Strahlen bis etwa 350 mμ durchlassen. Deshalb kann eine Verbindung, die in der älteren Literatur als lichtunempfindlich angegeben wird, sich bei der Behandlung mit der Quarzlampe dennoch als lichtempfindlich erweisen. Wären wir im Besitz von starken Lichtquellen, deren Strahlen jenseits des äußersten Ultravioletts liegen, so würden wohl auch die Elemente der beiden ersten Gruppen sich als stark lichtempfindlich erweisen.

Je mehr Valenzelektronen an einem Elemente haften, und je größer sein Atomgewicht ist, desto leichter läßt es sich durch das Licht beeinflussen, d. h. desto größere Wellenlängen und geringere Energien werden wirksam sein; tatsächlich sehen wir, daß die schweren und die in der Mitte liegenden Elemente meist gegen sichtbares Licht empfindlich sind. Ein Element kann jedoch auch mehrere weit voneinander liegende Streifen der photochemischen Absorption besitzen, die mitunter auch entgegengesetzte photochemische Wirkung ausüben können. Die Elemente der vertikalen Reihen müssen eine große Ähnlichkeit in bezug auf die innere Struktur und demzufolge auch weitgehende Übereinstimmung der photochemischen Eigenschaften haben. In der Tat lassen schon die bis jetzt bekannten Tatsachen auf interessante Gesetzmäßigkeiten schließen.

Nachdem der Verfasser den photochemischen Temperaturkoeffizienten für eine Reihe von Reaktionen in flüssigem Zustande, bei denen Brom oder Jod als photochemische aktive Komponente auftraten, gleich 1,45 gefunden hatte, war es klar, daß hier eine uns noch unbekannte Gesetzmäßigkeit vorliegt, die mit der Periodizität der Elemente im engsten Zusammenhange stehen muß. Die Vermutung und die Voraussage, daß auch der Temperaturkoeffizient für Chlor gleich 1,45 sein muß, wurden durch die Untersuchungen von Benrath-Tuchel, Nasaroff, Hertel u. a. bestätigt. (Teil II, Kap. 3, S. 238.)

Dieser Temperaturkoeffizient ist demnach als eine charakteristische, atomare photochemische Konstante anzusehen. Das gleiche trifft offenbar auch für die Streifen der photochemischen Absorption zu. Für die Elemente der 7. Gruppe Chlor, Brom, Jod läßt sich, nach zahlreichen ausgeführten Untersuchungen (s. Kap. II dieses Teiles), die Existenz zweier Streifen der photochemischen Absorption — eines im blau-violetten Teile und des anderen etwa bei 220 mμ — annehmen. Die beiden Streifen üben eine entgegengesetzte Wirkung aus. Der oben angegebene Temperaturkoeffizient 1,45 gehört zu dem ersten Streifen. Ob der zweite Streifen bei 220 mμ denselben Wert ergibt, ist fraglich. Nur weitere Versuche können uns darüber Aufschluß

Tabelle 47. Photoaktivität als periodische Eigenschaft der Elemente.

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				VII	VI	V	IV	III	II	I	O
	H																		
He	Li	Be	B	C	N	O						F							
○				×	×	××													
												Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na	Ne
												××	××	×					○
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu								
○				×	×	××	××	××	×	×	××								
												Br	Se	As	Ge	Ga	Zn		
												××	××	×					
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag								
○				×	×	×				×	××								
												J	Te	Sb	Sn	In	Cd		
												××	×	×	×				
Xe	Cs	Ba	La																
○																			
																ΣCe			
																×			
			Yb		Ta	W		Os	Ir	Pt	Au								
						×			×	××	××								
														Bi	Pb	Tl	Hg		
														×	×	×	×		
		Ra		Th		U													
				×		××													

Temperaturkoeffizient = 1,03 für den flüssigen Zustand.

Temperaturkoeffizient = 1,45. Für den Streifen der photochemischen Absorption in Blauviolett.

Zeichenerklärung:

×× — stark lichtempfindlich.
× — mittlere und schwache Lichtempfindlichkeit.
○ — nicht photoaktiv.

geben. Es ist sehr erwünscht, daß ähnliche Bestimmungen der Streifen der photochemischen Absorption und der photochemischen Temperaturkoeffizienten bei allen anderen Vertikalgruppen ausgeführt werden. Wir können schon jetzt sagen, daß für die 6. Gruppe U, W, Mo, Cr, O der Temperaturkoeffizient gleich 1,03 sein wird. Es ist weiter anzunehmen, daß die Elemente der Gruppe S, Se, Te auch ein- und denselben Temperaturkoeffizienten haben werden. Vermutlich wird er gleich 1,40 oder noch größer sein. Die photoaktivsten Elemente müssen aus denselben Gründen auch die stärkste photokatalytische Wirkung in freiem Zustande wie auch in Form ihrer Verbindungen ausüben. Und das trifft auch zu. Bekanntlich sind U, Fe und Halogene sehr starke Lichtkatalysatoren.

b. Photoaktivität der Verbindungen.

Enthält eine Verbindung irgendwelche Elemente, die photochemisch nicht abgesättigt sind, so muß sie lichtempfindlich sein.

Im Wasser H_2O ist Sauerstoff mit 2 Valenzen an Wasserstoff gebunden; da Sauerstoff 6wertig ist, also 6 freie Valenzelektronen hat, so bleiben noch 4 Valenzelektronen frei. Demnach ist diese Verbindung photochemisch ungesättigt und demzufolge lichtempfindlich. In der Tat zersetzt sich Wasser bekanntlich im ultravioletten Lichte in H_2 und O_2. Dagegen sind im Methan CH_4 alle Valenzen des 4wertigen Kohlenstoffs an Wasserstoff gebunden. Diese Verbindung ist vollständig gesättigt, und demzufolge muß sie in reinem Zustande, also bei Abwesenheit anderer Körper, wie Cl_2, O_2, H_2O usw. und irgendwelcher Katalysatoren, lichtbeständig sein. Tatsächlich konnten Berthelot und Gaudechon keine Zersetzung oder Polymerisation von Methan im ultravioletten Lichte herbeiführen. Die ganze Paraffinreihe muß aus denselben Gründen lichtbeständig sein, desgleichen die Zyklomethylene ohne Spannung, wie Zyklohexan, usw. In der Literatur liegen noch keine experimentellen Angaben über die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindungen vor. Es wäre interessant, von diesem Standpunkte aus das Verhalten von Zyklopropan

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ / & & \backslash \\ CH_2 & — & CH_2 \end{array}$$

und ähnlichen Systemen zu untersuchen. Ähnlich inaktiv müßten auch die Metallhydride MeH der Metalle der ersten Gruppe sein. Bei LiH wurde aber eine Zersetzung im ultravioletten Lichte konstatiert (s. w. u.), deren innere Ursachen noch zu bestimmen sind. Es könnten katalytische Verunreinigungen die eigentliche Ursache sein. Ersetzt man aber bei diesen lichtbeständigen Körpern den Wasserstoff durch Cl, Br, J, O, S oder andere valenzelektronenreiche Elemente oder Radikale, so werden sie

photoaktiv. Methan ist beständig, dagegen CCl_4 schon nicht. Es zersetzt sich im Lichte der Quarzlampe. Äthan ist beständig, dagegen Äthyljodid schon nicht mehr, usw. Die Silberhalogene, $AgNO_2$, $AgCO_3$, AgN_3 usw., sind sehr lichtempfindlich, dagegen $AgNO_3$ fast gar nicht. Es ist ähnlich dem KNO_3 u.a. im äußersten Ultraviolett schwach lichtempfindlich. Der Grund dieser merkwürdigen Tatsache ist in der besonderen Koordinierung der Valenzelektronen des Ag-Atoms zu suchen, die in diesen Verbindungen sich wahrscheinlich gegenseitig absättigen.

In der letzten Zeit entstand eine Polemik zwischen Ch. Winther und Eder in bezug auf die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung. Winther behauptet auf Grund seiner Versuche, daß die Edersche Lösung an sich nicht lichtempfindlich sei, sondern nur infolge der vorhandenen Spuren von Eisensalzen. Eder findet dagegen, daß auch die aus reinsten Präparaten hergestellte Lösung im Ultraviolett lichtempfindlich ist, und daß der Zusatz von Eisensalzen die Lichtempfindlichkeit erhöht und die Lichtempfindlichkeitsgrenze bis in den sichtbaren Teil des Spektrums verschiebt. Vom Standpunkte unserer Anschauungen können wir diese Frage zugunsten von Eder entscheiden, und zwar aus folgenden Gründen. Die primäre Reaktion besteht im Zerfall des Quecksilberoxalats $2\,HgC_2O_4$ in $Hg_2C_2O_4 + 2\,CO_2$. Quecksilber ist hier abgesättigt, dagegen Sauerstoff in dem Oxalatradikal nicht. Deshalb muß diese Verbindung lichtempfindlich sein, und zwar im ultravioletten Lichte. Eisensalze sind auch lichtempfindlich, weil das Eisen nicht vollständig abgesättigt ist und noch freie Valenzen besitzt. Es ist gegen das sichtbare Licht empfindlich. Deshalb muß ein Eisensalzzusatz den Spektralbereich der Empfindlichkeit nach dem sichtbaren Ende des Spektrums verschieben, d. h. einen neuen Streifen der photochemischen Absorption einführen und eine Vergrößerung des Zerfalls herbeiführen, was nach Eder auch in der Tat eintritt.

Was die Richtung des Reaktionsverlaufs bei den Lichteinwirkungen anbetrifft, so ist anzunehmen, daß die Tendenz besteht, photochemisch gesättigte oder gesättigtere Systeme zu bilden. In diesem Falle müssen die Vorgänge einseitig verlaufen, d. h. irreversibel sein; ist dies aber nicht der Fall, so können stationäre Gleichgewichtszustände eintreten, die durch das Licht verschiedener Wellenlänge, unter Umständen auch durch Temperaturänderung, nach der einen oder anderen Richtung hin verschoben werden können. Es ist klar, daß die „Angriffsstelle" der Lichteinwirkung an den Stellen liegen muß, wo die „ungesättigten" Elemente oder Radikale sich befinden. An diesen Stellen erfolgt die Lockerung der Verbände, der Eintritt neuer Gruppen unter dem Lichteinflusse oder die Zersplitterung des Moleküls in kleinere Bestandteile. Bilden sich stabilere Verbindungen, so wird ihr Absorptions-

spektrum mehr nach den kürzeren Wellen verschoben. Daher rührt die so oft auftretende Entfärbung verschiedener Verbindungen nach der erfolgten Reaktion, sei es Oxydation, Polymerisation, Addition usw. Im folgenden sollen nun die obigen Schlußfolgerungen an dem vorhandenen Versuchsmaterial für die einfachsten Fälle geprüft werden, und zwar wollen wir hier nur die charakteristischsten Reaktionstypen näher behandeln und von dem dargelegten Standpunkte aus betrachten und prüfen.

Photolyse und photochemische Polymerisation. Aldehyde, Ketone und primäre Alkohole $R \cdot C(H):O$; $(R_1)(R_2)C:O$; $(R_1)HCH_2OH$. Der Sauerstoff besitzt hier noch 4 freie Valenzelektronen. Demzufolge wird an dieser Stelle das Molekül vom Lichte angegriffen, und es besteht das Bestreben, den Sauerstoff samt dem Kohlenstoff aus dem Verbande loszureißen. Da dabei eine vollständig gesättigte Verbindung entstehen kann, so muß die Photolyse z. B. bei den Ketonen nach dem Schema verlaufen

$$R_1 \cdot C:O \cdot R_2 \longrightarrow R_1 \cdot R_2 + CO.$$

Bei Erforschung des Mechanismus verschiedener Lichtreaktionen muß man noch den Umstand im Auge behalten, daß im ersten Moment nach der Sprengung des Moleküls freie Radikale R_1, R_2 ... CO und freie Atome H, O, Cl usw. eine bestimmte Zeit existenzfähig sind und miteinander in verschiedener Art in Reaktion treten können, wobei die wahrscheinlichsten Kombinationen, wie H + H, Cl + Cl, CO + O, $R_1 + R_2$, O + O, R + H in erster Linie auftreten werden. Gleichzeitig können auch Rückwandlungen erfolgen. Welche von diesen Prozessen bei den gegebenen Versuchsbedingungen schneller verlaufen werden, hängt von ihrer Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. von Konzentrationsverhältnissen, Affinitätskraft, vorhandenen katalytischen und desaktivierenden Wirkungen usw. ab. Aus diesem Grunde ist das Konzentrationsverhältnis der verschiedenen sich bildenden Reaktionsprodukte von den Versuchsbedingungen sehr stark abhängig.

Azeton zersetzt sich auf folgende Weise:

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH_3 + CO.$$

Ist aber ein anderer Körper zugegen, so wird er die Tendenz haben, an dieser Stelle mit dem einen Teil des Moleküls sich zu verbinden, wobei der andere Teil eine gesättigte Verbindung ergeben muß. Nimmt man z. B. als Hilfskörper Wasser an, so erhalten wir eine Hydrolyse, die nach folgendem Schema verlaufen muß:

$$R_1COR_2 + H_2O \longrightarrow R_1 \cdot C:OOH + R_2H,$$

d. h. es müssen sich eine Säure und ein vollständig gesättigter lichtbeständiger Kohlenwasserstoff bilden. So wird z. B. Azeton auf folgende Weise hydrolysiert:

$$CH_3COCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_4.$$

Die Säuren zersetzen sich, wie wir weiter unten sehen werden, unter Bildung von Kohlensäure, so daß diese Reaktion als eine Zwischenstufe angesehen werden muß. Als Endresultat bei der Photohydrolyse der Ketone erhalten wir demzufolge:

$$R_1COR_2 + H_2O \longrightarrow R_1H + R_2H + CO_2,$$

d. h. zwei vollständig lichtbeständige Verbindungen. Bei kompliziert gebauten Molekülen sind auch andere Fälle denkbar, nämlich, daß während des Zerfalls noch Umlagerungen und Synthesen stattfinden. So zerfällt z. B. Pinakolin in Azetaldehyd und Butylen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3.$$

In diesem Falle entsteht wieder ein ungesättigtes Gebilde, das weiteren Umsetzungen unterliegt. Die Aldehyde zersetzen sich nach der allgemeinen Formel $R \cdot C(H) : O = RH + CO$. Es bildet sich dabei ein lichtbeständiger gesättigter Kohlenwasserstoff RH. So zersetzt sich z. B. Önanthol (Heptanol) in Hexan und Kohlenoxyd:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO \longrightarrow CH_3(CH_2)_4CH_3 + CO.$$

Die Alkohole zerfallen nach denselben Regeln

1. $R \cdot CH_2OH \longrightarrow RH + CO + H_2.$
2. $R_1 \cdot CHOH \cdot R_2 \longrightarrow \begin{cases} R_1R_2 + CO + H_2 \\ R_1H + R_2H + CO. \end{cases}$

Es bilden sich die lichtbeständigen Verbindungen RH, R_1R_2 und H_2. Obgleich CO ungesättigt ist, ist es doch derart beständig, daß das gewöhnliche Licht es nicht zu zersetzen vermag.

Organische Säuren $R \cdot C(:O)OH$. Diese enthalten zwei Sauerstoffatome, bei denen nur je zwei Valenzelektronen abgesättigt sind; also bei jedem sind noch vier Valenzelektronen frei, die durch das Licht angegriffen werden. Da sie aber am Kohlenstoff sehr fest haften, so werden sie das Bestreben haben, bei ihrer Loslösung aus der Verbindung auch das C-Atom mitzureißen. Dies kann um so leichter geschehen, weil nach der Entfernung des CO_2 als Rest eine photochemisch vollständig gesättigte Verbindung übrig bleibt. Demzufolge muß im Lichte die Reaktion stattfinden: $RCOOH = RH + CO_2$.

Das trifft auch in der Tat zu. Da sich bei dieser Reaktion eine vollständig gesättigte Verbindung bildet, die durch das Licht nicht angegriffen wird, so ist dieser Vorgang irreversibel:

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2.$$

In dem Kapitel „Organische Lichtreaktionen" werden wir genug Beispiele finden, die diese Regel bestätigen.

Kompliziert gebaute Säuren oder solche, die andere ungesättigte Elemente enthalten, bilden noch verschiedene andere, einfacher ge-

baute, aber mitunter auch ungesättigte Verbindungen. So zersetzt sich z. B. α-Phenylmilchsäure nach folgendem Schema:

$$CH_3 \cdot C(OH)(C_6H_5)COOH \longrightarrow CO_2 + H_2 + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Es bildet sich somit ein Keton, das nach unseren vorherigen Angaben noch weiter zersetzt werden kann. Das Versuchsmaterial über die Photolyse verdanken wir in erster Linie den französischen Forschern Berthelot und Gaudechon. Berechnen wir die Verbrennungswärmen der Ausgangsstoffe und der sich nach der Photolyse bildenden Produkte, so erhalten wir das Resultat, daß das neue System einen größeren Energievorrat besitzt, d. h. daß die „irreversible" Photolyse ein „arbeitspeichernder" Vorgang ist. Diese Verhältnisse sind in nachstehender Tabelle 48 wiedergegeben. Die thermochemischen Angaben sind aus den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt-Börnstein entnommen. Da es sich hier nur um einen Überblick handelt, so wurden die Daten abgerundet.

Tabelle 48.

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg-Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
	Alkohole.	
Methylalkohol		
CH_3OH (flüssig)	172	
$CO + 2\,H_2$	204	— 32
Alkohol (fl.)		
CH_3CH_2OH	329	
$CO + CH_4 + H_2$	349	— 20
Propylalkohol (n) (fl.)		
$CH_3CH_2CH_2OH$	481	
$CO + H_2 + C_2H_6$	506	— 25
oder		
$CO + 2\,CH_4$	495	— 14
Butylalkohol (fl.)		
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	640	
$CO + H_2 + C_3H_8$	665	— 25
oder		
$CO + CH_4 + C_2H_6$	651	— 11
Amylalkohol (fl.)		
$C_5H_{11}OH$	788	
$CO + H_2 + C_4H_{10}$	825	— 37
Benzylalkohol (fl.)		
$C_6H_5CH_2OH$	892	
$CO + H_2 + C_6H_6$	924	— 32

Tabelle 49.

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg-Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Ketone.		
Azeton (flüssig)		
CH_3COCH_3	427	
$CO + C_2H_6$	438	— 11
Methyläthylketon (fl.)		
$CH_3COC_2H_5$ (fl.)	583	
$CO + C_3H_8$	598	— 15
Methylpropylketon (fl.)		
$CH_3COC_3H_7$	736	
$CO + C_4H_{10}$	756	— 20
Diäthylketon (fl.)		
$C_2H_5COC_2H_5$	737	
$CO + C_4H_{10}$	756	— 19
Aldehyde.		
Azetaldehyd (fl.)		
CH_3COH	279	
$CO + CH_4$	282	— 3
Propionaldehyd (fl.)		
CH_3CH_2CHO	439	
$CO + C_2H_6$	441	— 2
Valeraldehyd (fl.)		
$CH_3(CH_2)_3CHO$	743	
$CO + C_4H_{10}$	756	— 13
Önanthol (fl.)		
$C_6H_{13}CHO$	1064	
$CO + C_6H_{14}$ (Hexan)	1069	5
Benzaldehyd (fl.)		
C_6H_5CHO	842	
$CO + C_6H_6$	852 850	— 10

Tabelle 50.

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme in kg-Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
Säuren		
Ameisensäure (fl.)		
$CHOOH$	63	
$CO_2 + H_2$	68	— 5
Essigsäure (fl.)		
CH_3COOH	210	
$CO_2 + CH_4$	213	— 3

Tabelle 50 (Fortsetzung).

Körper und Reaktionsprodukte	Verbrennungswärme kg-Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz in Kal.
	Säuren	
Propionsäure (fl.)		
CH_3CH_2COOH	367	
$CO_2 + C_2H_6$	370	— 3
Buttersäure (fl.)		
$CH_3CH_2CH_2COOH$	525	
$CO_2 + C_3H_8$	529	— 4
Valeriansäure		
$CH_3(CH_2)_3COOH$ (fl.)	682	
$CO_2 + C_4H_{10}$	687	— 5
Oxalsäure (fl.)		
$COOH - COOH$	60	
$2\,CO_2 + H_2$	68	— 8
Bernsteinsäure (fl.)		
$COOHCH_2CH_2COOH$	356	
$2\,CO_2 + C_2H_6$	370	— 4
Zitronensäure (fl.)		
CH_2COOH | $C<^{OH}_{COOH}$ | CH_2COOH	475	
$3\,CO_2 + CO + 2\,CH_4$	475	0.0
oder		
$3\,CO_2 + CO + H_2 + C_2H_6$	506	— 31

Zusammenfassend können wir die Resultate in der Tabelle 51 wiedergeben:

Tabelle 51.

Reaktionsverlauf			
Aldehyde		Alkohole	
$RCOH \rightarrow RH + CO$	Differenz kg-Kal. pro Mol	$RCH_2OH \rightarrow RH + CO + H_2$	Differenz kg-Kal. pro Mol
Azetaldehyd	— 3	Methylalkohol	— 32
Propionaldehyd	— 2	Äthylalkohol	— 20
Valeraldehyd	— 13	Propylalkohol	— 25
Önanthol	— 5	Butylalkohol	— 25
Benzaldehyd	— 10	Amylalkohol	— 37
		Benzylalkohol	— 32

Tabelle 52.

Reaktionsverlauf

Ketone $R_1COR_2 \rightarrow R_1R_2 + CO$	Differenz kg Kal. pro Mol.	Säuren $RCOOH \rightarrow RH + CO_2$	Differenz kg-Kal. pro Mol
Azeton	— 11	Ameisensäure	— 5
Methyläthylketon	— 15	Essigsäure	— 3
Methylpropylketon	— 20	Propionsäure	— 3
Diäthylketon	— 19	Buttersäure	— 4
		Valeriansäure	— 5
		Oxalsäure	— 8
		Bernsteinsäure	— 4
		Zitronensäure	— 31

Weiter folgen noch andere Beispiele für arbeitleistende Systeme:

Tabelle 53.

	Verbrennungswärme in kg-Kal. pro Mol bei konst. Druck	Differenz Kal.
3 Azetylen: 3 C_2H_2 in	936	
Benzol C_6H_6	783	+ 153
2 Zimtsäure (Allo-) in	2096	
α-Truxillsäure	2085	+ 11
2 Anthrazen in	3396	
Dianthrazen	3382	+ 14
	Umwandlungswärme in kg-Kal. pro Mol.	
1. Maleinsäure in Fumarsäure	+ 6,2	—
2. Eugenol in Isoeugenol	+ 9	—
3. Salicylsäure in p-Oxybenzoesäure	+ 2,0	—
4. Angelikasäure in Tiglinsäure	+ 8,5	—
5. Allozimtsäure (cis) in Zimtsäure	+ 4,2	—
Zimtsäure (trans-)	+ 6,6	—
6. Allofurfurakryl in Furfurakryl	+ 4,3	—
7. Allo-p-methoxyzimts. in p-m.zs.	9,4	—

Tabelle 54.

	Verbrennungswärme pro Mol bei konst. Druck des Systems in kg-Kal.	Differenz Kal.
1. Chinon + Alkohol (flüss.)	988	
Hydrochinon + Aldehyd	965	+ 23
2. Thymochinon + Alkohol (flüss.)	1600	
Hydrothymochinon + Aldehyd (flüss.)	1576	+ 24
3. Phenanthrenchinon + Alkohol (flüss.)	1908	
Hydrophenanthrenchinon + Aldehyd	1884	+ 24

Diazoverbindungen $R \cdot N : NX$. An den Stickstoffatomen der Diazoverbindungen sind je drei Valenzen abgesättigt, also noch zwei Valenzen frei. Demzufolge müssen diese Verbindungen lichtempfindlich sein und ihre Angriffsstelle bei der Doppelbindung haben. Die Reaktion muß nach folgender Gleichung verlaufen:

$$R \cdot N : N \cdot X \longrightarrow R \cdot X + N_2.$$

Auch diese Reaktionen führen zu gesättigten Verbindungen und sind deshalb irreversibel.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe $(R_1)(R_2)C : C(R_3)(R_4)$. Hier ist nur der doppelt gebundene Kohlenstoff als ungesättigt anzusehen. Es ist anzunehmen, daß eine vollständige Absättigung zweier Kohlenstoffatome miteinander durch je ein Valenzelektron erfolgt, während die anderen entweder frei oder sehr locker miteinander verbunden sind. Demzufolge wird an dieser Stelle das Molekül angegriffen. Ein Zerfall in zwei Teile ist hier unmöglich, weil dadurch noch ungesättigtere Gebilde entstehen würden, daher bleibt nur der Weg der gegenseitigen Absättigung der Moleküle untereinander unter Bildung langer Fadenketten von der Form:

$$n\left[\begin{array}{cc} R_1 & R_3 \\ | & | \\ C & = C \\ | & | \\ R_2 & R_4 \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{c} R_3\ R_4\ \ R_3\ R_4\ \ R_3\ R_4 \\ \diagdown\!\diagup \quad \diagdown\!\diagup \quad \diagdown\!\diagup \\ -C-C-C-C-C-C- \\ \diagup\!\diagdown \quad \diagup\!\diagdown \quad \diagup\!\diagdown \\ R_1\ R_2\ \ R_1\ R_2\ \ R_1\ R_2 \end{array}.$$

Was mit den freien Valenzen bei den Endgruppen geschieht, wissen wir in den meisten Fällen nicht.

Derartige Fadenketten können mitunter bis 1000 C-Atome enthalten. In manchen Fällen kann die Photopolymerisation unter Bildung geschlossener Ringe vor sich gehen. Wie ersichtlich, handelt es sich hier um eine große Gruppe Photopolymerisationserscheinungen, die mitunter sehr interessante und technisch sehr wichtige hochmolekulare Produkte wie Polymerisationsprodukte von Ölen, Harze, Kautschuke liefern können. Es ist anzunehmen, daß die Photopolymerisationen arbeitleistende Vorgänge sind.

Es können weiter bei verschieden zusammengesetzten Atomkomplexen die Elektronenkonfigurationen derart ähnlich sein, daß ihre chemischen und photochemischen Eigenschaften ebenfalls eine sehr große Ähnlichkeit zeigen. Als Beispiel können die Halogene, Zyan, Rhodan und Azetylenverbindungen dienen. Die Zyan- und Rhodanstruktur $-C \equiv N$ und $-C \equiv NS$ einerseits, dann die Äthinylgruppe $C \equiv CH$ andererseits ergeben ähnlich den Halogenen schwerlösliche Silberverbindungen, die sehr photoaktiv sind; weiter werden die Bromverbindungen, wie Bromzyan und Mono-

bromazetylen ganz ähnlich polymerisiert. Brom kann in diesen Verbindungen durch andere Radikalgruppen, wie COOH, COOR, R usw., ersetzt werden, ohne daß der Charakter der Polymerisation geändert wird. Sicherlich werden sich noch viele ähnliche und andere Gruppierungen aus verschiedenen Atomkombinationen ergeben, die im chemischen und photochemischen Verhalten einen Parallelismus aufweisen werden [1]).

Ist Sauerstoff zugegen, so wird das Molekül an der Stelle der Doppelbindung zerrissen, und es erfolgt eine Oxydation beider Teile oder des einen Teiles des Moleküls. Ähnlich verhalten sich die Verbindungen der Azetylenreihe. Reines Azetylen liefert mitunter Benzol. Ist die Erschütterung der freien oder locker gebundenen Valenzelektronen nicht stark genug, um eine gesättigte Ringbindung herbeizuführen, so erfolgt eine stereochemische Umlagerung nach der Formel

$$\begin{matrix} R_1 \cdot C \cdot R_2 \\ \vdots \\ R_3 \cdot C \cdot R_4 \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} R_2 \cdot C \cdot R_1 \\ \vdots \\ R_3 \cdot C \cdot R_4 \end{matrix}$$

Maleinsäure z. B. erleidet keine Polymerisation, sondern verwandelt sich in Fumarsäure

$$\begin{matrix} H \cdot C \cdot COOH \\ \vdots \\ H—C \cdot COOH \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} HOOC—C—H \\ \vdots \\ H—C—COOH \end{matrix}$$

Für derartige photochemische Umsetzungen sind viele Beispiele bekannt. Die Erscheinung der Phototropie scheint zu dieser Klasse zu gehören. Befinden sich die ungesättigten Valenzelektronen der Doppelbindung an anderen Atomen, so kann auch eine intramolekulare Umlagerung stattfinden. So verwandeln sich meistens die Nitroverbindungen in Nitrosoverbindungen, z. B. Nitrobenzaldehyd in Nitrobenzoesäure, d. h. allgemein $RNO_2C(:O)H \longrightarrow RNOC(:O)(OH)$.

Carbonylverbindungen.

Außer diesen organischen Verbindungen, die eine labile CO-Gruppe enthalten, sind auch anorganische Carbonyle von ähnlichen Eigenschaften bekannt. Ersetzt man z. B. bei $Na_3Fe(CN)_6$ ein CN durch CO, so erhält man eine Verbindung $Na_3Fe(CN)_5(CO)$, die im Lichte sehr leicht CO abspaltet. Ähnlich verhält sich auch Ferrumpentacarbonyl $Fe(CO)_5$, Hämopyridin CO, Ferrocysteincarbonyl, Carbonylatmungsferment und andere ähnliche Verbindungen vom Typus RFeCO. Es scheint, daß die photochemische Eigenschaft, ein labiles CO-Radikal

[1]) Bär, Zeit. phys. Chem. A. **168.** 363, (1934.)

anzugliedern, eine charakteristische Eigenschaft des Eisenatoms ist (s. S. 416).

Zusammenfassung: Wir können für den primären Verlauf der Lichtreaktionen folgendes Schema aufstellen:

Tabelle 55.

Säuren	$RCOOH$	$\longrightarrow RH + CO_2$
Aldehyde	$RCOH$	$\longrightarrow RH + CO$
Alkohole	RCH_2OH	$\longrightarrow RH + CO + H_2$
Ketone	R_1COR_2	$\longrightarrow R_1R_2 + CO$
Diazoverbindungen	$R_1N_2R_2$	$\longrightarrow R_1R_2 + N_2$
Carbonylverbindungen	$RFeCO$	$\longrightarrow RFe + CO$

Die Belichtung der Doppelbindungen (oder dreifachen Bindungen) führt entweder zu stereoisomeren oder intramolekularen Umlagerungen oder zur Bildung geschlossener Ringsysteme eventuell Fadenketten von gesättigtem Charakter.

II. Photochemische Umsetzungen und Synthesen. Hier ist der Stoff und der Reaktionsverlauf viel mannigfaltiger und verwickelter als bei der Photolyse, indem jede Reaktionskomponente ihren Einfluß ausübt. Der Reaktionsverlauf kann mitunter durch verschiedene Zwischenreaktionen, Nebenreaktionen, Kondensationen der Zerfallprodukte usw. stark verdeckt und auch beeinflußt werden. Es war demnach kein leichtes, aus dem vorhandenen Versuchsmaterial die gleichen Reaktionstypen abzusondern und ihre Primärstadien festzustellen. Denn das Primärstadium ist der eigentliche photochemische Vorgang, der den einfachen Regeln gehorcht. Trotzdem ist es gelungen, den größten Teil in Reaktionsklassen einzuordnen und ihren Mechanismus zu studieren:

Hydrierung und Dehydrierung. Es gibt eine große Anzahl von Verbindungen, hauptsächlich Ketone, die die Eigenschaft besitzen, im Lichte anderen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen und chemisch an sich zu binden. Der primäre Vorgang kann schematisch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$= C : O + H \longrightarrow \equiv C \cdot OH.$$

Der Wasserstoff verbindet sich also mit dem Sauerstoff, wodurch beim Kohlenstoff eine Valenz frei wird. Demzufolge muß eine Kondensation, Polymerisation oder irgendwelche sonstige Anlagerung stattfinden. Meist bilden sich dabei die Pinakone. Der Wasserstoff wird beispielsweise einem Alkohol entrissen, der sich in Aldehyd verwandelt. Diesen Prozeß können wir folgendermaßen veranschaulichen:

$$2\,{}^{R_1}_{R_2}\!\!>C = O + RC(H_2) \cdot OH \longrightarrow HO - {}^{(R_1)}_{(R_2)}C - C^{(R_1)}_{(R_2)} - OH + RCHO.$$

Wie zu ersehen ist, hat das System vom photochemischen Standpunkt aus keine Änderung des ungesättigten Charakters erfahren. Die beiden Systeme enthalten je zwölf freie Valenzelektronen, die am Sauerstoffe haften. Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion nur eine Zwischenstufe zu weiteren Umsetzungen bildet. Wie die Pinakone sich weiter photochemisch zersetzen können, wissen wir noch nicht, aber wir können vermuten, daß sich unter Abspaltung von CO gesättigtere Verbindungen bilden.

Aus Chinon entsteht bei seiner Hydrierung Hydrochinon:

$$O : C_6H_4 : O + RCH_2OH \longrightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot OH + RCHO.$$

Ähnlich verhalten sich auch andere zyklische Ketone und auch Aldehyde, die sich nach folgendem Reaktionsschema umsetzen:

$$2\,RCHO + 2\,H \longrightarrow RCH(OH)CH(OH)R.$$

Die Doppelbindungen können Wasser addieren, indem sie in Alkohole übergehen: $R_1CH = CHR_2 + H_2O \rightarrow R_1CHOH—CH_2R_2$. In diesem Falle bildet sich ein gesättigteres System, da die Doppelbindung verschwindet.

Oxydationen. Auch bei den zahlreichen Photooxydationen wird das Molekül dort angegriffen, wo sich die ungesättigten Elemente befinden.

So werden z. B. die Aldehyde und die Alkohole zu Säuren oxydiert. Das allgemeine Schema ist:

$$RC(H) : O + O \longrightarrow RCOOH;\ RCH_2OH + 3O \longrightarrow RCOOH + H_2O_2.$$

Es bildet sich meistens Wasserstoffperoxyd, falls Wassertoff aus dem Molekül entfernt und oxydiert wird, wie ja bei jeder Oxydation von H_2 zuerst H_2O_2 als Zwischenstufe entsteht.

Die Ketone werden an der CO-Stelle gespalten und der Rest zu Aldehyd bzw. weiter in Säure verwandelt. So oxydiert sich z. B. Zyklohexanon in wäßriger Lösung zu Capron- und Adipinsäure:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix}CO + nO \rightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot CO\searrow \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \quad \searrow\end{matrix}CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ \diagdown CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$
$$\searrow CH_3(CH_2)_4\cdot COOH.$$

Die Säuren spalten anfangs CO_2 ab, es erfolgt also anfangs eine Photolyse, und in diesem Moment wird das Molekül in Aldehyd verwandelt. Der Aldehyd kann natürlich weiter zu Säure oxydiert und diese wieder gespalten werden usw. Das allgemeine Schema ist

$$RCOOH \longrightarrow R \cdot H + CO_2.$$

Nehmen wir z. B. Glykolsäure. Sie zersetzt sich in folgender Weise:

$$\begin{matrix}CH_2OH \\ | \\ COOH\end{matrix} + O \longrightarrow CO_2 + H_2O + CH\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H,\end{matrix}$$

d.h.: zuerst wird CO_2 abgespalten, und der Alkoholrest wird zu Aldehyd oxydiert. Der Aldehyd kann seinerseits weiter zu Säure oxydiert werden. Die Aminosäuren liefern dabei noch freies NH_3 nach dem Schema:

$$NH_2 \cdot C(R)(H) \cdot COOH + O \longrightarrow CO_2 + NH_3 + RCHO.$$

Der Charakter der Photooxydation kann je nach den Versuchsbedingungen verschieden sein. Entweder kann das primäre Stadium in der Photolyse bestehen, und die zerfallenden Bestandteile reagieren mit dem Sauerstoff in statu nascendi. Oder es tritt Sauerstoff als photoaktive Komponente auf und greift das Molekül an. Oder es kann beides zugleich geschehen.

Das zahlreiche Versuchsmaterial über Photosynthesen verdanken wir in erster Linie den italienischen Gelehrten Ciamician und Silber.

Reaktionen mit Halogen-Addition und -Substitution. Die Reaktion besteht darin, daß Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird und der freiwerdende Wasserstoff mit dem freien Chlor zu Chlorwasserstoff sich verbindet:

$$\underset{}{R} - H + \underset{6^0}{Cl} - \underset{6^0}{Cl} \longrightarrow R - \underset{6^0}{Cl} + H - \underset{6^0}{Cl}.$$

Wie zu ersehen ist, erhält man kein gesättigteres System, sondern die Zahl der freien Valenzelektronen bleibt dieselbe, nämlich 12. Das HCl entweicht, und die Reaktion schreitet immer weiter.

Die Chlorierung von H_2O verläuft nach dem folgenden Schema:

$$\underset{20^0}{2ClOH} + \underset{12^0}{2HCl} \longleftarrow \underset{8^0}{2H_2O} + \underset{24^0}{2Cl_2} \longrightarrow \underset{24^0}{4HCl} + \underset{8^0}{O_2}.$$

In beiden Fällen haben wir 32 freie Valenzelektronen. Die Reaktion kann deshalb, je nach den Versuchsbedingungen, nach beiden Richtungen verlaufen. — Die Bromierung verhält sich ganz ähnlich wie die Chlorierung.

Betrachten wir die Chlorierung von Benzol näher; hier sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder wird Chlor addiert, und es bildet sich Benzolhexachlorid:

$$\underset{6^0}{C_6H_6} + \underset{36^0}{3Cl_2} \longrightarrow \underset{36^0}{C_6H_6Cl_6},$$

wobei die sechs freien Valenzen des Kohlenstoffs abgesättigt werden und ein gesättigteres System entsteht, oder es wird Chlor substituiert:

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl.$$

In diesem Falle erfolgt keine Änderung der Zahl der freien Valenzelektronen, aber das HCl entweicht und erleichtert so das Fortschreiten der Reaktion in dieser Richtung. Welche von diesen beiden Reaktionen eintritt, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Bei der Chlorierung von reinem Benzol bildet sich vorzugsweise das Hexachlorid. Zu

gleicher Zeit entsteht auch in geringen Mengen Chlorbenzol. Ähnlich verhält sich Thiophen und seine Derivate. Dagegen werden Toluol, Xylol, Azetophenon und viele andere Derivate des Benzols vorzugsweise in der Seitenkette substituiert.

Gasgleichgewichte. Es wurde eine Reihe von Gasgleichgewichten untersucht, wobei sich ergab, daß diese Gleichgewichte durch Strahlen verschiedener Wellenlängen nach der einen oder anderen Richtung verschoben werden können.

Tabelle 56.

$$H-H + Cl-Cl \text{ (12 fr. Val.)} \rightleftarrows 2H-Cl \text{ (12 fr. Val.)}$$
$$H_2 + Br_2 \text{ (12 fr. Val.)} \rightleftarrows 2HBr \text{ (12 fr. Val.)}$$
$$2HJ \text{ (12 fr. Val.)} \rightleftarrows H_2 + J_2 \text{ (12 fr. Val.)}$$
$$2H_2O + 2Cl_2 \text{ (8 + 24 fr. Val.)} \rightleftarrows 4HCl + O_2 \text{ (24 + 8 fr. Val.)}$$
$$SO_2 + Cl_2 \text{ (10 + 12 fr. Val.)} \rightleftarrows SO_2Cl_2 \text{ (22 fr. Val.)}^{1)}$$
$$2SO_2 + O_2 \text{ (20 + 8 fr. Val.)} \rightleftarrows 2SO_3 \text{ (28 fr. Val.)}^{1)}$$
$$CO + Cl_2 \text{ (4 + 12 fr. Val.)} \rightleftarrows COCl_2 \text{ (16 fr. Val.)}$$
$$2O_3 \text{ (24 fr. Val.)} \rightleftarrows 3O_2 \text{ (24 fr. Val.)}^{2)}$$
$$2NH_3 \text{ (4 fr. Val.)} \rightleftarrows N_2 + 3H_2 \text{ (4 fr. Val.)}^{3)}$$
$$2CO_2 \text{ (16 fr. Val.)} \rightleftarrows 2CO + O_2 \text{ (8 + 8 fr. Val.)}$$
$$2H_2O \text{ (8 fr. Val.)} \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \text{ (8 fr. Val.)}$$

Bei allen diesen Reaktionen erhalten wir auf beiden Seiten des Gleichgewichtes die gleiche Zahl der freien Valenzelektronen. Wir können auf keine Weise ein vollständig gesättigtes System erhalten. Aus diesem Grunde ist es photochemisch ganz gleich und nur von den Energieverhältnissen abhängig, nach welcher Richtung der Prozeß verläuft. Die längeren, energetisch schwächeren Wellen werden die exothermen Prozesse beschleunigen, die kürzeren, energiekräftigeren Wellen werden die Prozesse im umgekehrten Sinne, also arbeitaufspeichernd, verlaufen lassen. Diese Gleichgewichte können wir als reine Lichtgleichgewichte bezeichnen. Manche von diesen Gleichgewichten, wie z. B. HCl, HBr, HJ, H_2O, enthalten auf beiden Seiten der Gleichgewichtsgleichung dieselbe photoaktive Komponente, die

[1]) [2]) [3]) Bei der Berechnung der freien Valenzelektronen wurden folgende Strukturen angenommen:

1. S^{2^0} mit $O4^0$, $O4^0$ (S=O, S=O), $4^0O = S^{2^0}$ mit Ring $O4^0$—$O4^0$ und Cl^{6^0}, Cl^{6^0} > S^{2^0} mit Ring $O4^0$—$O4^0$

2. 4^0O mit Ring $O4^0$—$O4^0$ und $\overset{4^0}{O} = \overset{4^0}{O}$.

3. $\overset{2^0}{N}$ mit H, H, H und $\overset{2^0}{N} \equiv \overset{2^0}{N}$.

das Gleichgewicht reguliert, weil der Wasserstoff abgesättigt ist und außerdem Strahlen vom äußersten Ultraviolett, etwa bei 110 mμ absorbiert, die hier nicht in Betracht kommen. Wie soll man sich nun diese merkwürdige Tatsache erklären, daß ein und dasselbe Element, z. B. Cl, bei HCl-Gleichgewicht einmal im Lichte die Bildung von HCl und dann wieder im Lichte die Zersetzung von HCl bewirkt? Wie eben betont wurde, sind beide Teile des Gleichgewichts photochemisch gleich ungesättigt, und es kann weder die eine noch die andere Richtung vorgezogen werden. In diesem Falle treten andere, nämlich die energetischen Faktoren in den Vordergrund. Das Chlor besitzt zwei Streifen der photochemischen Absorption: der eine liegt im blauvioletten Teil und der andere im äußersten Ultraviolett, etwa bei 200 mμ. Da die Energie eines Quants bei den ultravioletten Strahlen groß ist, so sind sie imstande, die Valenzelektronenkonfiguration derart stark zu erschüttern, daß eine Sprengung des Moleküls stattfindet, die von einer Energieaufspeicherung begleitet ist. Die längeren Wellen besitzen nur so viel Kraft, um den arbeitleistenden Vorgang bei der Bildung von HCl, der auch freiwillig stattfindet, zu beschleunigen. Beide Vorgänge sind irreversibel, solange monochromatisches Licht einwirkt. Wirken beide Strahlenarten zugleich, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Die Existenz der beiden Streifen der photochemischen Absorption ist auf die Kompliziertheit der räumlichen Koordinierung der sieben Valenzelektronen von Chlor zurückzuführen. Ein Teil von diesen ist leichter angreifbar und absorbiert die längeren Wellen, der andere Teil dagegen ist fester gebunden und absorbiert die ultravioletten Strahlen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der zweite Streifen auch einen kleineren Temperaturkoeffizienten besitzt.

Ähnlich müssen auch die anderen oben angegebenen Gleichgewichte sich verhalten. An diesen Beispielen tritt deutlich der Unterschied zwischen den Eigenschaften der photochemischen Valenz und der einfachen Wertigkeit zutage.

Additionsreaktionen. Die Verbindungen mit Doppelbindung oder dreifacher Bindung addieren bekanntlich die Halogene, besonders Brom. Das allgemeine Schema dieser Reaktionsklasse ist:

$$\underset{2^0}{(R_1)(R_2)C = C(R_3)(R_4)} + \underset{12^0}{Br - Br} \longrightarrow \underset{12^0}{(R_1)(R_2)CBr - CBr(R_3(R_4)}$$

Wir erhalten ein Dibromid. Die freien Elektronen der Kohlenstoffatome werden abgesättigt. Demzufolge muß die Reaktion im Lichte zugunsten der Dibromidbildung verlaufen. Da diese Reaktionsklasse Dunkelgleichgewichte darstellt, so wird im Lichte das Gleichgewicht zugunsten der Dibromidbildung verschoben, und wir erhalten die sogenannten Dunkellichtgleichgewichte. Erfolgt auch im Dunkeln eine praktisch vollständige Umwandlung in Dibromid, so wird im

Lichte diese Reaktion beschleunigt. Es entsteht nun die Frage, ob das Licht imstande ist, bei anderer Wellenlänge, z. B. derjenigen des zweiten Streifens der photochemischen Absorption beim Brom, der etwa bei 250 mμ liegt, eine Zersetzung des Dibromids zu bewirken. Eigentlich müßte sich dann ein ungesättigteres System bilden; da aber das Gleichgewicht sehr labil ist, das Brom sich leicht abspalten läßt und die Möglichkeit vorhanden ist, gesättigtere Polymerisationsprodukte zu bilden, so ist es wahrscheinlich, daß eine derartige Bromabspaltung durch das Licht bewirkt werden kann. Die Versuche bestätigen das auch. So zersetzen sich z. B. Äthylenchlorid und -bromid im Lichte der Quarzlampe und bilden Kondensationsprodukte.

c. Die photochemische Katalyse.

Fügen wir in ein photochemisch indifferentes System valenzelektronenreiche und photochemisch ungesättigte Elemente oder Verbindungen ein, so wird dadurch das System photochemisch ungesättigt und demzufolge lichtempfindlich. Es ist klar, daß die photoaktivsten Elemente, nämlich U, Fe, Cl, Br, J usw. auch die stärksten katalytischen Wirkungen ausüben müssen. Ebenso stark wirksam müssen auch die Verbindungen sein, die diese Elemente schwach abgesättigt und stark angehäuft enthalten. Die Versuchsergebnisse stimmen damit überein. Das System braucht aber nicht unbedingt indifferent zu sein, sondern es kann auch lichtempfindlich sein, dann wird es durch das Hinzufügen der Katalysatoren nur gegen Strahlen *anderer* Wellenlängen empfindlich gemacht. Mit anderen Worten, das innere Wesen der photochemischen Katalyse besteht darin, daß in ein System *neue Streifen der photochemischen Absorption* eingeführt werden. Selbstverständlich muß die Photokatalyse allen photochemischen Grundgesetzen unterworfen sein. Der Katalysator wird seinen eigenen Temperaturkoeffizienten und seinen Nutzeffekt besitzen.

Ist der Vorgang arbeitspeichernd, so kann der Katalysator entweder den Nutzeffekt des ganzen Systems vergrößern, oder er gibt die Möglichkeit, andere Strahlen auszunutzen. Beides ist von grundlegender Bedeutung für die photochemische Technik und Industrie. Denn mit Hilfe der Katalysatoren können wir einerseits den Spektralbereich der chemisch wirksamen Strahlen bis ins Ultrarot erweitern und andererseits die Reaktionen, die im reinen Zustande nur im äußersten ultravioletten Licht stattfinden, im sichtbaren Teile des Spektrums vor sich gehen lassen. Auf diese Weise könnte unter Umständen die Benutzung der Lichtquellen für Ultraviolett vermieden und diese durch das Kohlenbogenlicht oder das kostenlose Sonnenlicht ersetzt werden. Bei den organischen Photosynthesen und Photolysen wird

man voraussichtlich von diesen wertvollen Eigenschaften der Lichtkatalysatoren ebenfalls viel Gebrauch machen können.

Wir können die photochemische Katalyse in folgende Klassen einteilen:

1. Kontaktkatalyse, wo der Katalysator an der indifferenten Verbindung lose anhaftet, dieselbe photoaktiv macht und nach vollzogener Umsetzung wieder ausscheidet, um sich an ein anderes Molekül anzuklammern. Als Beispiele können die Sensibilisierung des Ozons durch Chlor, der Ederschen Lösung durch Eisensalze, photographischer Platten durch Farbstoffe, der organischen Säuren und anderer Verbindungen durch Uranylsalze, Eisensalze usw. dienen.

2. Übertragungskatalyse, wo durch Zusatz eines fremden Körpers die Reaktion in eine Reihe von Teilreaktionen zerlegt wird, deren Geschwindigkeit größer als die der Grundreaktion ist. Als Beispiel kann hier die Oxydation der phosphorigen Säure dienen, bei der der Jodwasserstoff als photochemischer Übertragungskatalysator dient, indem er dieselbe in zwei Teilreaktionen

1) $$2HJ + O = H_2O + J_2 \text{ (lichtempfindlich)},$$

2) $$H_2O + J_2 + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2HJ$$

zerlegt, deren Geschwindigkeiten viel größer als die der Grundreaktion $H_3PO_3 + O = H_3PO_4$ ist.

3. Chemische Katalyse, wo der dem Reaktionssystem zugeführte fremde Körper für die angewandten Strahlen nicht lichtempfindlich ist und keine neuen Streifen der photochemischen Absorption einführt. Er beeinflußt nur die Geschwindigkeit der Lichtreaktion, indem er den chemischen Widerstand verändert. Als Beispiel kann der beschleunigende Einfluß der Feuchtigkeit auf die meisten Lichtreaktionen, Einfluß des Mediums, negative Wirkung des Sauerstoffs auf die meisten Photochlorierungen, positive Wirkung von Anethol auf das Ausbleichen der Farbstoffe bei der Farbenphotographie usw. dienen.

4. Optische oder Lichtfilterkatalyse, wobei manche Körper (Lösungsmittel, aus einer Reaktion sich bildende Produkte oder auch photochemisch inaktive Komponenten) die photochemisch aktiven Strahlen thermisch absorbieren und auf diese Weise die Absorptionsverhältnisse bei der Reaktion ändern. Als Folge kann eine Verzögerung oder eine Beschleunigung der Reaktion eintreten.

Die näheren Betrachtungen über diese Frage findet der Leser in dem dritten Teile dieses Buches.

5. Beispiele.

Als ein Beispiel der Kontaktkatalyse kann auch die Assimilisation der Kohlensäure in den grünen Pflanzenblättern durch Chlorophyll angeführt werden.

Die Kohlensäure zersetzt sich im gasförmigen Zustande unter dem Einflusse der *äußersten ultravioletten* Strahlen in $2CO$ und O_2. Ist Wasserstoff zugegen, so erfolgen verschiedenartigste Synthesen. Diese Synthesen haben aber mit den in der Natur in den grünen Blättern sich vollziehenden *nichts Gemeinsames*.

Denn in der Natur erfolgt die Spaltung der CO_2 unter dem Einflusse der von Chlorophyll absorbierten *sichtbaren* Strahlen, und das Chlorophyll ist hier der photochemische Hauptfaktor, der den Prozeß einleitet und reguliert. Da es selbst unverändert bestehen bleibt, so spielt es eine rein photo-katalytische Rolle, und die Kohlensäure muß sich an Chlorophyll im flüssigen Zustande anlagern; die entstandene labile Verbindung muß im Lichte derart zersetzt werden, daß die CO_2 eine chemische Umsetzung erleidet, das Chlorophyll aber sich regeneriert und an ein neues CO_2-Molekül anlagert.

Jetzt fragt es sich weiter, welcher Art diese labile Verbindung sein muß. Die Antwort darauf gibt uns der Charakter des Zerfalls, nämlich die Bildung des freien Sauerstoffs. Der freie Sauerstoff bildet sich photochemisch nur beim Zerfall der Peroxyde, z. B. bei der H_2O_2-Zersetzung im Lichte usw.

Demzufolge muß aus der CO_2 und dem Chlorophyll eine peroxydartige Verbindung entstehen, die den Sauerstoff abspaltet. Ob diese Verbindung direkt oder nur unter dem Einflusse des Lichtes entsteht, können wir nicht entscheiden. Diese theoretischen Schlußfolgerungen decken sich erstaunlich gut mit den experimentellen Ergebnissen von *Willstätter* und *Stoll*. Diese Forscher konnten direkt nachweisen, daß sich tatsächlich eine labile Verbindung zwischen CO_2 und Chlorophyll bildet und folgende Struktur hat:

$$\mathrm{Chl}\left\langle\begin{matrix}N\\ \\ N\end{matrix}\right\rangle\mathrm{Mg} + CO_2 + H_2O \rightleftarrows \mathrm{Chl}\left\langle\begin{matrix}N-H\\ \\ N-Mg-O-C\left\langle\begin{matrix}O\\ \\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Offenbar spielt hier das Magnesium eine vermittelnde Rolle, und seine Anwesenheit ist deshalb für die Assimilisation von grundlegender Bedeutung. Diese Verbindung soll sich im Lichte in eine energiereichere Formaldehydperoxyd-Verbindung von der Form

$$\mathrm{Chl}\left\langle\begin{matrix}N-H\\ \\ N-Mg-O-C\left\langle\begin{matrix}O\\ \\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \rightarrow \mathrm{Chl}\left\langle\begin{matrix}N-H\\ \\ N-Mg-O-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Chlorophyllformaldehydperoxyd

umlagern, die den Sauerstoff infolge weiterer Lichtwirkung oder dunkelkatalytischer Einflüsse unter Bildung des Formaldehyds und Chlorophylls nach der Gleichung abspaltet:

$$\mathrm{Chl}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{N{-}H} & & \mathrm{H} \\ & & | \\ \mathrm{N{-}Mg{-}O{-}} & \!\!\!\!\mathrm{C}\!\!\!\! & \left\langle\begin{matrix}\mathrm{O} \\ | \\ \mathrm{O}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \rightarrow \mathrm{Chl}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{N} \\ \\ \mathrm{N}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{Mg} + O_2 + \mathrm{HC}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$$

Die Sauerstoffabspaltung kann auch stufenweise vor sich gehen. Formaldehyd kondensiert sich weiter zu Zuckerarten und Stärke.

Statt Chlorophyll können wir in das flüssige System $CO_2 + H_2O$ auch andere Katalysatoren wie Fe-, Mn-, Cu-, Zn- und andere Salze, Malachitgrün und andere Farbstoffe zuführen und ebenfalls die Bildung verschiedener organischer Verbindungen herbeiführen (s. d. Kap. über künstliche Assimilation, Teil IV, S. 709).

Es gibt noch eine Verbindung — Perameisensäure, die aus Ameisensäure und H_2O_2 gewonnen werden kann:

$$HCOOH + H_2O_2 = H_2O + C\left\langle\begin{matrix}H \\ O \\ O{-}OH\end{matrix}\right.$$

und die sich leicht in Kohlensäure umlagert:

$$\begin{matrix}O = C{-}H \\ | \\ O{-}OH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}O = C{-}OH \\ | \\ OH\end{matrix}$$

Sie könnte als labiles Zwischenprodukt sich bilden, was aber wenig wahrscheinlich ist, denn die Säure müßte das Mg angreifen.

Die bisher betrachteten Fälle der photochemischen Katalyse bestanden darin, daß ein fremder Körper, in ein System eingeführt, photokatalytische Wirkungen ausübt. Wir können uns aber auch solche Fälle vorstellen, wo photoaktive Elemente oder Radikale, in ein lichtempfindliches Molekül eingeführt, die Lichtempfindlichkeit desselben noch erhöhen, ohne direkt an der Reaktion teilzunehmen oder irgendwelche speziellen Veränderungen selbst zu erleiden. Verläuft die Reaktion nach verschiedenen Stufen oder Richtungen, so kann selbstverständlich ein derartiger innerer Katalysator auch einen gewissen Einfluß ausüben und die eine oder andere Verlaufrichtung vorzugsweise begünstigen. Nehmen wir als Beispiel das Äthylen. Es polymerisiert sich im äußersten ultravioletten Licht sehr träge, und seine Kondensationsprodukte sind nicht einheitlich zusammengesetzt. Führt man in sein Molekül Chlor oder Brom ein, so erhalten wir die Verbindungen Vinylbromid oder -chlorid

$$CH_2 = CHBr,$$

das dieselbe Struktur wie Äthylen hat; unter Ring- oder Kettenbildung

erfolgt die Polymerisation sehr schnell und glatt im ultravioletten Licht unter Bildung des sog. Brom-Kautschuks $(CH_2—CHBr)_n$, einer gesättigten Verbindung mit Fadenkettenstruktur

$$n \left[\begin{array}{ccc} H_2 & & \\ | & & \\ C & = & C \\ & & | \\ & & HBr \end{array} \right] = \begin{array}{ccccccccccccc} & & H_2 & & & & H_2 & & & & H_2 & & \\ & & | & & & & | & & & & | & & \\ — & C & — & C & — & C & — & C & — & C & — & C & — \\ & & & & | & & & & | & & & & | \\ & & & & HBr & & & & HBr & & & & HBr \end{array}$$

(Vgl. S. 679.) Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß das photochemisch stark ungesättigte Halogen, das in solcher Nähe der Doppelbindung sich befindet, ihre Lockerung und Polymerisierung begünstigt. Dementsprechend ist zu erwarten, daß der Einfluß des Lichtes und des Halogens auch bei anderen Verbindungen desselben Typus

$$\begin{array}{l} R_1\diagdown \\ \qquad \rangle C = CHBr \\ R_2\diagup \end{array}$$

ähnlich sein wird. Dagegen kann die Wirkung des Lichtes auf die Verbindungen vom Typus

$$\begin{array}{l} BrR_1\diagdown \\ \qquad\quad \rangle C = CH_2\,, \\ \quad R_2\diagup \end{array}$$

wo das Halogen von der Doppelbindung weit entfernt ist, eine andere sein. Wirksam muß hier der zweite Streifen bei 250 $m\mu$ sein.

Nehmen wir noch als Beispiel das Ferritrichlorazetat

$$2\,(CCl_3COO)_3Fe = 2\,Fe(CCl_3COO)_2 + C_2Cl_6 + 2\,CO_2.$$

Hier haben wir drei photoaktive Gruppen: CO_2, 3 Cl und Fe. Jede hat ihre eigenen Streifen der photochemischen Absorption, bei Cl im Sichtbaren und im äußersten Ultraviolett, bei Fe im Sichtbaren, bei CO_2 im Ultraviolett. Demzufolge muß diese Verbindung in sehr großem Spektralbereich lichtempfindlich sein. Das trifft auch in der Tat zu. Es ist anzunehmen, daß die Primärreaktion in der Abspaltung von CO_2 besteht, und daß Cl und Fe diesen Prozeß innerkatalytisch begünstigen. Jeder von diesen wirksamen Streifen wird seinen eigenen Temperaturkoeffizienten ergeben.

d. Zusammenfassung und Schluß.

Die oben angeführten Betrachtungen über die Photoaktivität der Elemente und Verbindungen können wir kurz in folgenden Sätzen wiedergeben:

1. Jedes Element oder jede Verbindung, die freie Valenzelektronen, Doppelbindung, dreifache Bindung, gespannte Zustände besitzt,

ist photochemisch als ungesättigt zu betrachten und besitzt eine bestimmte photochemische Aktivität.
2. Die Photoaktivität der Elemente ist eine periodische Eigenschaft derselben.
3. Das Licht hat das Bestreben, ein photochemisch ungesättigtes System in ein gesättigtes überzuführen, wobei die Prozesse sowohl arbeitspeichernd als auch arbeitleistend verlaufen können.
4. Bleibt bei photochemischer Umsetzung der Sättigungszustand unverändert, so bedingen die herrschenden Energieverhältnisse den Reaktionsverlauf; die längeren energieschwachen Wellen beeinflussen vorzugsweise die arbeitleistenden und die kürzeren die arbeitspeichernden Vorgänge.
5. Die photochemisch ungesättigten Elemente und Verbindungen können auch als Lichtkatalysatoren auftreten. Das innere Wesen der photochemischen Katalyse besteht darin, daß in das System neue Streifen der photochemischen Absorption eingeführt werden, die allen photochemischen Grundgesetzen unterworfen sind.
6. Die eigentliche Sphäre der photochemischen Wirkung befindet sich in dem äußersten Ringe des Atommodells, wo die Elektronen in bestimmter Weise zueinander koordiniert und den chemischen Einwirkungen zugänglich sind.

Die eben erwähnten theoretischen Betrachtungen über die Photoaktivität und die photochemische Valenz geben uns die Möglichkeit, das ganze vorliegende Versuchsmaterial auf einfache und übersichtliche Weise einzuordnen und in den inneren Mechanismus der Lichtreaktionen einen tieferen Einblick zu gewinnen. Über die Beziehungen, die zwischen der chemisch absorbierten Lichtenergie und den umgesetzten Stoffmengen herrschen, und über den Zeitverlauf der Lichtreaktionen gibt uns unsere Theorie in der vorliegenden Form noch keinen Aufschluß. Um die bei diesen Vorgängen herrschenden quantitativen Gesetze zu ermitteln, müssen wir andere Wege einschlagen, über die in dem 2. und 3. Teile dieses Werkes berichtet wurde.

II.
Anorganische Lichtreaktionen.

Achte Gruppe.

Eisen.

Eisen ist ein sehr photoaktives Element. Seine zahlreichen Verbindungen, sowohl einfacher wie auch komplexer Natur, sind stark lichtempfindlich. Durch Kombination der Eisenverbindungen mit anderen, hauptsächlich organischen, Verbindungen gelangt man zu zahlreichen Lichtreaktionen, die ein theoretisches wie auch ein prak-

tisches Interesse darbieten. Man braucht nur die große Bedeutung des Eisens bei dem Pflanzenwachstum, bei den Blutreaktionen im Organismus, bei verschiedenen biologischen Prozessen usw. zu erwähnen. Viele von diesen Reaktionen werden auch in der Technik und Medizin verwendet. Eisen besitzt auch stark ausgeprägte photokatalytische Eigenschaften. Aus allen diesen Gründen ist ein eingehendes Studium der photochemischen Eigenschaften des Eisens sehr erwünscht.

Charakteristische photochemische Eigenschaften des Eisens und seiner Verbindungen sind: kleiner Temperaturkoeffizient, hohe Lichtempfindlichkeit, starke katalytische Wirkung; das Gebiet der photochemisch aktiven Strahlen liegt im sichtbaren Teile des Spektrums, hauptsächlich im blauvioletten; das Licht beschleunigt den freiwilligen Übergang des zweiwertigen Eisens in das dreiwertige ($Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$). Das Licht wirkt wiederum auch reduzierend, kann also mitunter die Ferriverbindungen in die Ferroverbindungen überführen. Ob das Eisen auch im äußersten Ultraviolett einen Streifen der photochemischen Absorption besitzt, ist noch nicht bestimmt worden. Die Eisenverbindungen ergeben merkwürdigerweise sehr schwache oder gar keine photoelektrischen Effekte, dagegen absorbieren fast alle sehr stark die Wärmestrahlen. Das Eisen ist in der Natur sehr verbreitet und wird auch von den Pflanzen und lebenden Organismen für ihre Zwecke ausgenutzt. Seine Funktion ist vorwiegend die katalytische und photokatalytische. Der menschliche Körper enthält 0,005%, die Leber 1%, andere Körperteile durchschnittlich 0,05%, Hefe 0,01% (alles gerechnet auf Trockensubstanz). Die Pflanzenasche enthält 0,05% Fe_2O_3 (Starkenstein)[1].

$Fe(OH)_2$.

Das Hydroxyd des zweiwertigen Eisens $Fe(OH)_2$ oxydiert im Lichte viel schneller als im Dunkeln zu $Fe(OH)_3$; dabei sind, entgegen dem normalen Verhalten, die roten Strahlen viel wirksamer als die blauen und grünen; die violetten verzögern sogar die Reaktion (Chastaing)[2]. Daraus ist zu schließen, daß hier komplizierte katalytische Vorgänge im Spiele sind, die einer Untersuchung bedürfen (s. S. 300). Als photoaktive Komponenten können Fe- und O-Atome auftreten. Die Wirkung der Feuchtigkeit wurde nicht näher untersucht.

$FeSO_4$.

Eisenvitriol oxydiert im Lichte auch viel rascher als im Dunkeln und verhält sich ganz ähnlich wie $Fe(OH)_2$ (Chastaing)[2]), Thomas)[3]),

[1]) E. Starkenstein, Handb. Exp. Pharmakol. Bd. III, Teil 2 (1934).
[2]) Chastaing, Annal. Chim. **9—11**, 145 (1877).
[3]) Thomas, Diss. Freiburg i. B. (1908).

indem auch hier die roten Strahlen beschleunigend, die violetten verzögernd wirken (s. S. 300). Je nach den Versuchsbedingungen bildet sich dabei $Fe_2(SO_4)_3$, oder $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$ (basisches Salz). Als photoaktive Komponenten können hier Fe-, S- und O-Atome auftreten.

Eisenalaun (Mohrsches Salz).

Eisenalaun ($Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24\ H_2O$) zersetzt sich in Gegenwart von Oxalsäure oder Zitronensäure (Eder). Dieses Gemisch ist aber weniger lichtempfindlich als Ferrioxalat. Die mit H_2SO_4 stark angesäuerte, mit Hydrazin als O_2-Akzeptor versehene und mit Paraffinölschicht bedeckte konzentrierte Lösung des Mohrschen Salzes stellt einen praktisch idealen Lichtfilter für das sichtbare Licht dar, weil sie, wie die spektrographischen Untersuchungen von Max. Plotnikow jr.[1]) gezeigt haben, nur das Licht von 800 bis 400 $m\mu$ durchläßt. Die Absorptionskurve verläuft steil, so daß dieser Filter alle ultraroten und ultravioletten Strahlen vollständig absorbiert und sich praktisch mit der Zeit nicht verändert.

Ferrichlorid $FeCl_3$.

Der russische Kanzler Graf Bestuscheff entdeckte im Jahre 1725 ein Heilmittel, die sog. »Tinctura toniconervina«, die eine im Licht ausbleichende, goldgelbe Flüssigkeit darstellte. Später war sie auch unter dem Namen »Lamottesche Goldtropfen« bekannt, (weil sie an Lamotte verkauft wurde). Diese Tinktur war nichts anderes als eine Lösung von Eisenchlorid in Alkohol, die im Licht infolge der Reduktion des gelben $FeCl_3$ zu farblosem $FeCl_2$ ausbleichte. Somit entdeckte Bestucheff zuerst die reduzierende Wirkung des Lichtes bei $FeCl_3$. Nach Benrath soll hier im Lichte eine Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes stattfinden. Klapproth wandte Ätherlösung an (1782). Im Dunkeln bei Luftzutritt werden diese im Lichte entfärbten Lösungen wieder gelb [vgl. auch Gehlen (1804)]. Ganz trocknes $FeCl_3$ und seine wäßrigen Lösungen sind bei vollständiger Abwesenheit organischer Substanzen lichtbeständig. Sind aber chlorabsorbierende organische Substanzen zugegen, so zersetzt sich $FeCl_3$ in $FeCl_2$ und Cl_2, das von den organischen Substanzen verschluckt wird. Bancroft, Ackermann, Gallegehr stellten kritische Betrachtungen über die Arbeiten von Th. von Grotthuss vom Jahre 1818 über Eisensalzveränderungen im Lichte an. K. Ritchie hat eine Änderung der Absorption der sichtbaren Teile des Spektrums durch wäßrige $FeCl_3$-Lösung festgestellt und führt das auf die Veränderung des Systems (H_2O-HCl-$FeCl_3$) zurück. Chr. Winther

[1]) Max. Plotnikow jr., Diss. Zagreb (1933).

ist es gelungen nachzuweisen, daß auch eine von organischen Substanzen freie, wäßrige Lösung von $FeCl_3$ lichtempfindlich ist und nur geringe Zersetzung erleidet. Dies beweist er in der Weise, daß er die belichtete Lösung von $FeCl_3$ im Dunkeln mit $HgCl_2$ vermischt; es scheidet sich dabei eine geringe Menge von Kalomel ab. Die unbelichtete Lösung ergibt diesen Effekt nicht. Die alkoholische Lösung zersetzt sich scheinbar primär nach folgendem Schema: $2\,FeCl_3 + C_2H_5OH = C_2H_4O$ (Aldehyd) $+ 2\,FeCl_2 + 2\,HCl$. In Gegenwart folgender Substanzen erleidet $FeCl_3$ eine Zersetzung: auf Papier aufgetragen, bleicht es aus (Herschel, Baur); mit Weinsäure, Glyzerin, Zitronensäure, Alloxantin und anderen vermischt, zersetzt es sich (Poitevin Eder, Benrath); am stärksten wirkt die Oxalsäure (Marchand). Nach Eder verläuft die letzte Reaktion nach folgendem Schema: $2\,FeCl_3 + H_2C_2O_4 = 2\,FeCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl$, oder $Fe^{\cdots} +$ Licht $\rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus$; $C_2O_4'' + 2\,\oplus \rightarrow 2\,CO_2$.

Bezeichnen wir die Geschwindigkeit für die Oxalsäure mit 100, so erhalten wir für Weinsäure 25, für Zitronensäure 19 (vgl. auch Lemoine, der diese Reaktion seinerzeit eingehend untersucht hat). Die Zersetzung erfolgt auch im Dunkeln, aber sehr langsam. Die Gemische mit Essigsäure und Ameisensäure sollen lichtbeständig sein. Ein Gemenge von $FeCl_3$, Weinsäure und Leim ist im Dunkeln unlöslich. Beim Belichten wird es aber löslich (Poitevin). Als photochemisch aktive Komponenten können hier Fe- und Cl-Atome wirken. Irgendwelche quantitativen Untersuchungen über den inneren Mechanismus dieser Reaktionen fehlen.

Puxeddu und Mitarbeiter haben die Photolyse von $FeCl_3$ im absoluten Äther kinetisch untersucht und dabei gefunden, daß die Reaktion monomolekular verläuft, und daß sich $FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und Chloräthyläther bilden.

Nach Benrath erhält man ein dickes gelbes Öl von salzsaurem Aldehyd $C_2H_4(OH)Cl$, C_2H_5Cl und Butan C_4H_{10}. Die Molekel wird in freie Radikale C_2H_4OH und C_2H_5 gesprengt, das Chlor addiert sich an die beiden Radikale, und gleichzeitig kann noch die Polymerisierung des C_2H_5 zu Butan erfolgen.

Das Reaktionsschema für Methylalkohol kann man folgendermaßen darstellen: 1. $FeCl_3 +$ Licht $= FeCl_2 + Cl$, 2. $CH_3OH + 2\,Cl = HCOH + 2\,HCl$, 3. $HCHO + HCl = CH_2Cl(OH)$ (Chlormethanol), 4. $CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$. Mit Äthylalkohol erhält man ähnlich Aldehyd und Chloräthyl. Der tertiäre Amylalkohol reagiert auf folgende Weise: $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3CHO + 4\,HCl$. Benzylalkohol oxydiert sich zu Benzaldehyd. Aus Propionsäure, Glyzerin, Weinsäure, Serin und Isoserin entstehen nach Neuberg und Peterson Azetaldehyd und andere Verbindungen.

Mannit, d, l-Alanin, l-Asparagin, d-Glukose, Harnsäure und ähnliche Verbindungen erleiden im Sonnenlichte in Gegenwart von Fe-Salzen tiefgreifende Veränderungen (Neuberg).

Prasad, Limaye, Sohoni haben den Mechanismus der Reaktion $FeCl_3$ mit Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-Alkoholen näher untersucht. Es sollen intermediäre Verbindungen entstehen. Spuren von H_2O beschleunigen und $NiCl_2$, $MnCl_2$, LiCl verzögern die Reaktion. An der Reaktion $FeCl_3$ + Oxalsäure haben Allmand und Webb quantentheoretische Messungen ausgeführt und Padoa-Vita und Kornfeld die Farbsummenwirkung geprüft (vgl. S. 289).

Mit Jod-Ionen stellt sich ein Gleichgewicht ein:

$$Fe^{\cdots} + J' \underset{\text{Licht}}{\overset{\text{Dunkel}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot} + J,$$

das von beiden Seiten erreicht werden kann. Das Dunkelgleichgewicht stellt sich in 12 Stunden und das Lichtgleichgewicht in 3 Stunden ein. Die Lichtempfindlichkeitszone dieser Reaktion erstreckt sich von Rot bis ins Ultraviolett (Sasaki, Ravitz und Dickinson, Rideal und Williams, G. Kistiakowsky).

Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3$.

Ferrirhodanid entfärbt sich im Licht in wäßrigen, ätherischen und alkoholischen Lösungen. Im Dunkeln beim Durchleiten von Sauerstoff wird die Lösung wieder rot (Grotthuss). Ein mit Kaliumferricyanid und Rhodanammonium $K_3Fe(CN)_6 + (NH_4)CNS$ getränktes Papier ist siennarot gefärbt. Im Lichte bleicht es aus, und im Dunkeln bei Luftzutritt wird es wieder rot (Liesegang).

Nach Philip und Bramley erfolgt die Zersetzung nach folgendem Schema:

$$8\,Fe(CNS)_3 + 6\,H_2O = 8\,Fe(CNS)_2 + 7\,HCNS + CO_2 + H_2SO_4 + NH_3.$$

Die Kinetik dieser Zersetzung wurde von Bhattacharya und Dhar näher untersucht. Die RG. ist proportional der Quadratwurzel aus der Intensität. Der T.K. variiert von 2 bis 2,7.

Ferritartrat $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$.

Ferritartrat ist stark lichtempfindlich (Herschel, Eder, Schoras) Die Kinetik der Zersetzung wurde von Ch. Winther und Oxholt-Howe untersucht. Der Reaktionsverlauf ist nullter Ordnung. Ähnliches wurde auch für Succinat und Azetat gefunden.

Ferrioxalat $Fe_2(C_2O_4)_3$ und $K_3Fe(C_2O_4)_3$.

Das grüne Ferrioxalat wird im Lichte rot und zersetzt sich nach folgendem Schema: $Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,FeC_2O_4$ (der sog. Licht-Humboldtit) + $2\,CO_2$ (Döbereiner, Draper, Suckow, Reynolds).

Im Dunkeln wird die rote Lösung infolge der Oxydation und Bildung von Ferrisalz grün. Der Vorgang gehört zu den sogenannten falschen Gleichgewichten (Liesegang, Luther, Plotnikow). Natrium-, Ammonium-, Kaliumferrioxalat zersetzen sich im Licht feucht und trocken. [$2\,K_3Fe(C_2O_4)_3 = 2\,K_2Fe(C_2O_4)_2 + K_2C_2O_4 + 2\,CO_2$]. Die erste Beobachtung, daß die smaragdgrünen Kristalle im Lichte gelb werden, rührt von Bussy (1838) her. Nach Baur soll dieser Vorgang umkehrbar sein. Bei Gegenwart von Sauerstoff bilden sich dabei basische Ferrioxalatsalze (Bussy, Eder-Valenta). Gegenwart von O_2 wirkt stark hemmend auf die Zersetzung von Ferrioxalat (Jodlbauer). Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Kaliumferrioxalat ist viel größer als die des Ferrioxalsalzes. (Niépce St. Victor u. Corvisart, Richardson, Jorissen, Reicher, Roloff.) Näher haben die Kinetik des Zerfalls Allmand und Young untersucht. Nach Schaper soll die Zersetzung bei starkem Lichte quantitativ verlaufen, dagegen bei schwachem zum Stillstand kommen. Allmand und Webb erklären das durch innere Lichtfilterwirkung des entstehenden Ferrosalzes. Ähnliches wie Schaper haben auch Schiller und Kornfeld gefunden. Die RG. verläuft nach Allmand und Webb proportional der ersten Potenz der Konzentration, entgegen den Befunden von Frl. Kornfeld, die bei $FeCl_3$ + Oxalsäure die $^1/_2$ Potenz gefunden hatte. Nach Wäckerlein ist die RG. wegen starker Absorption linear; sie wird zwar durch die Lichtfilterschirmwirkung des Ferrosalzes in ihrem Verlauf gestört, führt aber doch bis zu Ende. Es konnten keine Sensibilisatoren für diese Reaktion gefunden werden.

Ferrizitrat $Fe(C_6H_5O_7)$.

Ferrizitrat und dessen Doppelsalze zersetzen sich im Licht (Herschel, Draper). Das grüne Ferriammoniumzitrat $5\,Fe(C_6H_5O_7)(NH_4)H_2(C_6H_5O_7)(NH_4)_3(C_6H_5O_7) + 2\,H_2O$ ist etwa achtmal empfindlicher als das gleichnamige braune Salz (Valenta). Die Kinetik der Zersetzung von Ferrizitrat wurde von Ch. Winther und Oxholt-Howe untersucht. Der Reaktionsverlauf ist nullter Ordnung. Dieses Salz wird für die Herstellung technischer Kopierpapiere verwendet.

Eine Mischung von Zitronensäure und $Fe_2(SO_4)_3$ zersetzt sich in wäßriger Lösung nach Fry und Gerve nach folgendem Schema: $Fe_2(SO_4)_3 + (CH_2COOH)_2COH(COOH) = CH_3COCH_3 + 3\,CO_2 + H_2SO_4 + 2\,FeSO_4$. CO-Bildung konnte nicht festgestellt werden.

Ferrozyankalium $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$.

Das gelbe Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ wird im Licht dunkler; es bildet sich bei langer intensiver Belichtung Ferrihydroxyd, Blausäure und mitunter auch Berlinerblau (Berthollet, Schön-

bein, Matuschek, Heinrich, G. W. Foster); auf Papier aufgetragen, wird es blau (Herschel, Chastaing, A. Vogel). Mit schwefliger Säure SO_2 unter Luftzutritt bildet es auch Berlinerblau (H. Vogel, Matuschek). In wäßriger Lösung mit H_2O_2 ergibt es im Lichte eine deutliche alkalische Reaktion, die mit Phenolphthalein leicht nachweisbar ist (Kistiakowsky). Man kann mit diesem Gemische auf Papier rote Lichtbilder erzeugen. Durch CO_2 wird das Bild regeneriert.

Nach Foster wird $K_4Fe(CN)_6$ in neutraler oder alkalischer Lösung im Lichte der Quarzlampe zu $Fe(OH)_2$ zersetzt. Das sich bildende CN' wird zu CNO' oxydiert und polymerisiert. Nach Haber verläuft der Vorgang folgendermaßen:

$$FeCy_6'''' \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot} + 6\,Cy'$$

(vgl. auch Baudisch).

Alkalische Lösung mit Zyanamid färbt sich blau-violett. Vermutlich bilden sich $[Fe(CN)_5(H_2(CN)_2)]'''$-ionen (Buchanan und Barsky).

Manganferrozyanid $Mn_2Fe(CN)_6$.

Dieses Salz wird auch im Lichte blau (Arche).

Kaliumferrizyanid $K_3Fe(CN)_6$.

Das rote Blutlaugensalz $K_3Fe(CN)_6$, auf Papier aufgetragen, ist trocken und feucht lichtempfindlich und wird blau (Herschel, Niepce, Burnett). Gegenwart von Leim beschleunigt diesen Prozeß (Gintle). Die erste Beobachtung der Lichtempfindlichkeit der Blutlaugensalze rührt von Bergrat Scopoli aus Pavia her, der die Bläuung der essigsauren Lösung der Blutlaugensalze im Licht unter Bildung eines blauen Niederschlags beobachtete.

Die wäßrige Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ scheidet im Licht Berlinerblau $Fe_4[FeCN)_6]_3$ aus unter Bildung von $K_4Fe(CN)_6$ und HCN (A. Vogel, Chastaing, Matuschek, Eder). Zucker, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Bleiazetat, Sublimat, Uranylsulfat $(UO_2)SO_4$, schweflige Säure SO_2 beschleunigen diese Zersetzung.

$K_3Fe(CN)_6 + FeCl_3$-Gemisch wird im Licht blau infolge der Bildung von Turnbullblau. Diese Zersetzung findet im Dunkeln nur sehr langsam statt. Beide Salze erleiden im Lichte eine Veränderung; die Zersetzung des $FeCl_3$ geht aber rascher vor sich; es bildet sich, wie schon oben erwähnt wurde, $FeCl_2$, und dieses Salz bildet mit $K_3Fe(CN)_6$ Turnbullblau $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (Herschel).

In wäßriger Lösung mit H_2O_2 vermischt, ergibt $K_3Fe(CN)_6$ eine deutliche alkalische Reaktion (W. Kistiakowsky).

Ein Gemisch von gelbem und rotem Blutlaugensalz, zu H_2O_2 zugesetzt, bildet bei der Belichtung kolloidale Dunkelkatalysatoren, die die Zersetzung von H_2O_2 auch im Dunkeln herbeiführen. (Nachwirkungserscheinung W. Kistiakowsky).

Alkalische Sulfidlösung mit $K_3Fe(CN)_5CO$ färbt sich im Lichte purpurrot (Buchanan und Barsky). Nach Schwarz und Tiede zerfällt die wäßrige Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ in $K_4Fe(CN)_6$, HCN und $Fe(OH)_3$.

Ammoniumferrizyanid $(NH_4)_3Fe(CN)_6$.

Dieses Salz zersetzt sich im Lichte rascher als $K_3Fe(CN)_6$ (Herschel).

Nitroprussidverbindungen.

1. Man kann in dem Kaliumferrizyanid $K_3Fe(CN)_6$ eine CN-Gruppe durch NO ersetzen und dann erhält man die sogenannten Nitroprussidverbindungen. Am häufigsten benutzt man die Na-verbindungen, die in zweierlei Form bekannt sind. $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ und $Na_3Fe(CN)_5NO \cdot 2^1/_2H_2O$. Diese zersetzen sich im Lichte und werden unter der Bildung von Berlinerblau blau (Roussin). Die Gegenwart von $FeCl_3$ beschleunigt sehr diesen Prozeß, so daß dieses Gemisch viel lichtempfindlicher (ca. 20mal) als $K_3Fe(CN)_6 + FeCl_3$ ist (Eder). Es kommt an Empfindlichkeit dem Ferrioxalat gleich.

2. Nitroprussidnatrium, mit Schwefelammonium gemischt, entfärbt sich im Lichte; wirksam sind dabei die roten Strahlen (H. Vogel).

3. Man kann weiter NO durch andere Gruppen, z. B. NH_2, H_2O, Pyridin, Nitrosobenzol, NH_3 und CO ersetzen und erhält dann folgende Verbindungen: $Na_2[Fe(CN)_5NH_2]$; $Na_3[Fe(CN)_5NH_2]$; $Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$; $Na_3Fe(CN)_5(NH_3)$; $Na_2[(NH_4)Fe(CN)_5NH_3]$; $Na_2[Fe(CN)_5CO]$; $Na_3[Fe(CN)_5CO]$; $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ usw. Diese Verbindungen sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich. Am stärksten lichtempfindlich ist die CO-Verbindung, indem durch das Licht CO-Gas frei wird (Gergard, Kyd, Städler, Müller, Pavel, Manchot, Playfair, Weith). Diese letztere Verbindung wäre für quantitative Forschung sehr geeignet. Nach Manchot soll die CO-Entwicklung nur im Lichte stattfinden. Hier können also als lichtempfindliche Komponenten Fe, CN und CO auftreten. Es ist anzunehmen, daß sie je nach den Versuchsbedingungen alle drei an der Reaktion teilnehmen. (Vgl. Teil IV, S. 759, über die Zersetzung der Ketone.)

4. Nitroprussidnatrium + $Na_2S_2O_3$ wird anfangs blau, dann entfärbt es sich; ähnlich verhält es sich mit Alkoholen und Rhodaniden (Casolari). Die Reaktion im Hg-Lichte ist sehr empfindlich.

5. Natriumnitroprussid + $NaHCO_3$ + Thioharnstoff ergeben Umkehrungserscheinungen (Grote und Barnett).

6. Mit Rhodaniden erhält man farbige lichtempfindliche Körper (Tarugi).

7. Nach Baudisch gehen folgende Reaktionen im Lichte glatt vor sich: $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ oder $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ mit Nitrosobenzol unter Bildung der tiefvioletten Verbindung $Na_3[Fe(CN)_5(C_6H_5NO)]$. $Na_3[Fe(CN)_5(C_6H_5NO)]$ + $NaNO_2$ gibt das rötlichgelbe Nitroprussidnatrium: $Na_3[Fe(CN)_5NO]$. Auch die Ersetzung von H_2O, CO, NO durch Pyridin geht glatt im Lichte vor sich. Das Natriumpentazyanoaquoferroat $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)]$ hat viel Ähnlichkeit in seinem Verhalten mit dem Blutfarbstoff.

Ferrumpentacarbonyl.

Das Penta-Carbonyl stellt eine gelb-rote, in verschiedensten Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit dar. Sie ist leicht entzündbar und brennt mit orangem Rauch von Eisenoxyd. Beim Einatmen erhält man Kopfschmerzen. Sie wird in der Technik zur Abschwächung des Klopfens bei den Motoren verwendet. Es könnte sich hier um eine desaktivierende Wirkung handeln.

Das $Fe(CO)_5$ wurde im Jahre 1891 von Mond und Quincke entdeckt, und in demselben Jahre haben Mond und Langer auch seine Lichtempfindlichkeit gefunden. Heutzutage wird diese Substanz in großen Mengen von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hergestellt. Von Dewar und Jones wurde das Reaktionsschema:

$$2\,Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$$

angegeben (s. auch Eyber). Die Reaktion könnte auch in folgenden zwei Phasen verlaufen:

$$Fe(CO)_5 = Fe(CO)_4 + CO$$
$$Fe(CO)_5 + Fe(CO)_4 = Fe_2(CO)_9.$$

Außer dem Pentacarbonyl gibt es noch eine Reihe von Halogenverbindungen vom Typus $Fe(CO)_5(Hal)_2$ und $Fe(CO)_4(Hal)_2$. Von Hieber und Bader wurden diese Verbindungen und noch andere kompliziertere hergestellt und untersucht. Alle haben sich als sehr lichtempfindlich erwiesen. Die Lichtabsorption von Pentacarbonyl wurde von Drechsler in einer Reihe von Lösungsmitteln untersucht; er hat dabei das interessante Resultat gefunden, daß die Absorption bei allen Lösungsmitteln die gleiche (s. S. 139), der Mechanismus der Reaktion aber ein ganz verschiedener ist. Thompson und Garratt und Eyber haben den Mechanismus und die Absorption näher untersucht. Die Quantenausbeute soll 110 % betragen. Die Absorption des Dampfes beginnt bei 410 $m\mu$, die der Lösung in Hexan bei 550 $m\mu$, was

durch Vorhandensein von gelöstem $Fe_2(CO)_9$ erklärt wird. Da aber die photochemische Absorption bei etwa 630 mμ (s. S. 205) beginnt, so scheinen die Befunde von Drechsler dieser Tatsache besser zu entsprechen. Die Zersetzung von reinem Pentacarbonyl wurde von O. Warburg und seinen Mitarbeitern untersucht. Sie fanden die Quantenausbeute gleich 200 %. Ebenso hat er auch die Zersetzung von Ferrocystein-Carbonyl, Pyridin-Hämin-CO und ähnlichem und die Carbonylverbindung des Atmungsfermentes näher untersucht. Diese für das Problem der Atmung so wichtigen Untersuchungen können hier nicht wiedergegeben werden; der Leser findet sie in der angeführten Literatur. In dem Pyridin-Hämin ist das Eisen an den Stickstoff des Tetrapyrrolkerns und in dem Ferrocystein an das Schwefelatom der Aminosäure gebunden.

Kohlenoxyd-Hämoglobin ist auch lichtempfindlich; da aber die entgegengesetzte Reaktion eine große Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, so erreicht man erst bei sehr starker Belichtung eine geringe Zersetzung (Haldane und Smith (1897)). Auch die anderen oben erwähnten organischen Carbonyl-Eisen-Verbindungen stellen solche Gleichgewichte dar, nur ist die Rückstoßreaktion viel schwächer.

Berlinerblau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Berlinerblau zersetzt sich im Lichte (Desmortier 1801), indem es CN und HCN entwickelt und ausbleicht. Im Dunkeln bei Luftzutritt wird es wieder blau (Chevreul 1849). Daher rührt das Verschießen der mit Berlinerblau gefärbten Stoffe.

Ferritrichlorazetat.

Ferritrichlorazetat zerfällt im sichtbaren Lichte in Ferrosalz, CO_2 und Hexachloräthan:

$$2\,Fe\begin{cases} C_2Cl_3O_2 \\ C_2Cl_3O_2 \\ C_2Cl_3O_2 \end{cases} \rightarrow 2\,Fe\begin{cases} C_2Cl_3O_2 \\ C_2Cl_3O_2 \end{cases} + 2\,CO_2 + C_2Cl_6\,.$$

Wirksam ist ein großer Teil des Spektrums. Hexachloräthan fällt fein kristallinisch aus (F. Jaeger). Die Untersuchung dieser Reaktion bietet viele Schwierigkeiten, trotzdem wäre es von Interesse, sie weiter zu verfolgen; hier haben wir drei photochemisch aktive Komponenten Fe, Cl und die CO_2-Gruppe. Ob sie alle drei gleichzeitig tätig sein können, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Vermutlich wird das Fe-Atom die ausschlaggebende Rolle spielen. Fe und Cl können hier als innere Katalysatoren für die Primärreaktion der Zersetzung der Essigsäure angesehen werden (Plotnikow). Bei Gegenwart von O_2 entstehen noch freies Cl_2 und $CHCl_3$.

Ferripentachlorpropionat.

Dieses Salz zerfällt in CO_2, Tetrachloräthylen und Ferrosalz (F. Jaeger).

Ferrinitrat $Fe(NO_3)_3$.

Eisennitrat ist lichtempfindlich. In seiner Gegenwart werden die organischen Körper im Lichte oxydiert, was für die Photosynthese von praktischer Bedeutung ist (Benrath und andere). Das Eisennitrat schöpft seine photochemische Kraft aus zwei Faktoren: aus dem Nitratradikal und dem Eisenatom. Als Eisenverbindung muß das Ferrinitrat in Ferronitrat unter Freiwerden von NO_2 nach dem Schema: $Fe(NO_3)_3 = Fe(NO_3)_2 + NO_2 + O$ und als Nitrat, ähnlich dem KNO_3, $AgNO_3$ usw. in Nitrit nach der Gleichung: $Fe(NO_3)_3 = Fe(NO_2)_3 + 3O$ sich zersetzen. Mit anderen Worten, es muß als ein starker Oxydator wirken, was auch in der Tat zutrifft. Methylalkohol wird zu $CO_2 + H_2O$, Äthylalkohol zu Azetaldehyd, Essigsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure zu CO_2 und Formaldehyd oxydiert.

Photokatalytische Eigenschaften der Eisenverbindungen.

1. Als charakteristisches Beispiel der enormen Lichtempfindlichkeit der Eisenverbindungen und der mit ihr verbundenen katalytischen Wirkung kann die Edersche Lösung dienen. Sie besteht aus einem Gemisch von Sublimat und Ammoniumoxalat und zersetzt sich nach dem Schema:

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2HgCl + 2NH_4Cl + 2CO_2.$$

Die farblose Lösung zersetzt sich im sichtbaren Lichte, und am wirksamsten sind die blauen Strahlen, was eigentlich den Grundgesetzen widerspricht. Die nähere Untersuchung darüber von Winther hat ergeben, daß die ganz reine Lösung gegen sichtbares Licht fast unempfindlich ist: die Ggenwart von winzig kleinen Mengen von $FeCl_3$ beschleunigt enorm die Reaktion. Da in dem käuflichen Ammoniumoxalatpräparat (sogar im chemisch reinen) immer etwas Eisen vorhanden ist, so erklärt es sich, daß ein aus den käuflichen Produkten hergestelltes Gemisch immer lichtempfindlich ist. Dieser Vorgang ist somit nach Winther ein rein photokatalytischer, und sein Schema kann man sich folgendermaßen vorstellen:

Erste Phase: $Fe^{\cdots} + \text{Licht} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$;

Zweite Phase: $Hg^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} = Hg^{\cdot} + Fe^{\cdots}$.

Eder beweist, daß auch ganz reine Lösungen, wie es auch die Theorie erfordert, lichtempfindlich sind, aber nur im äußersten Ultraviolett (s. S. 389).

2. Ferrosulfat ($FeSO_4$) beschleunigt die Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff (Plotnikow).

3. Ein Gemisch von $K_4Fe(CN)_6 + K_3Fe(CN)_6$, in Wasserstoffperoxyd gelöst, zersetzt dasselbe im Dunkeln nicht. Im Lichte erleiden die beiden Salze eine derartige Zersetzung, daß sich dabei kolloidale Stoffe bilden, die auf das Wasserstoffperoxyd katalytisch, im Lichte wie auch im Dunkeln, einwirken (Kistiakowsky).

4. Ein Gemisch von $HgJ_2 + KJ$, das ein lösliches Komplex bildet, zersetzt sich in Gegenwart von O_2 und Hg im Lichte. Die Lösung wird alkalisch. Der Vorgang verläuft scheinbar nach folgendem Schema:

$$2KJ + O + Hg + H_2O = 2KOH + HgJ_2.$$

H. Stafford Hatfield, der diese Reaktion untersucht hat, behauptet, daß sie im Lichte nur in Gegenwart von Spuren von Eisen stattfindet.

5. Eine eosinhaltige $FeSO_4$-Lösung fällt im Lichte $Fe(OH)_3$ aus, das ein wenig Eosin adsorbiert (Winther und Oxholt-Howe, Bolin).

6. Eisensalz ($FeCl_3$), zu organischen Säuren und auch vielen anderen organischen Körpern zugesetzt, beeinflußt die RG. beträchtlich (Winther, Oxholt-Howe, Neuberg, Sanyal, Dhar, Kunz, Krause, Mannicke).

Zur Illustration dieser photokatalytischen Wirkung wählen wir die Oxydation der Oxalsäure, die nach dem Schema:

$$H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$$

langsam im äußersten Ultraviolett vor sich geht. Bei Zusatz von Eisensalz zerfällt die Reaktion in zwei Teilreaktionen:

$$1)\ Fe_2(C_2O_4)_3 + \text{Licht} = 2FeC_2O_4 + 2CO_2$$

$$2)\ 2FeC_2O_4 + H_2C_2O_4 + O = Fe_2(C_2O_4)_3 + H_2O,$$

ähnlich wie es bei der Oxydation der phosphorigen Säure der Fall ist (s. S. 373); der Katalysator wird wieder regeneriert.

Ghosh und Purkayastha haben die Zersetzung von Mandelsäure, Weinsäure, Milchsäure in Gegenwart von $FeCl_3$ näher untersucht und gefunden, daß sie proportional dem absorbierten Licht und unabhängig von der Säurekonzentration verläuft.

Photogalvanischer Akkumulator von Chr. Winther.

Von Chr. Winther[1]) wurde im Jahre 1912 ein sinnreicher photochemisch-elektrischer Akkumulator beschrieben. Die zugrunde liegende photochemische Reaktion ist folgende:

$$Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} + \text{Lichtenergie} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}.$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 138 (1912).

Das Ferrosalz verwandelt sich in Ferrisalz, und zu gleicher Zeit erfolgt eine Reduktion des Merkurisalzes zu Merkurosalz. Im Dunkeln erfolgt eine langsame Rückwandlung des Ferrisalzes in Ferro- und des Merkurosalzes in Merkurisalz. Da diese Reaktion zwischen elektrolytischen Ionen verläuft, so läßt sie sich elektromotorisch verwerten. Die freiwillige Gegenreaktion verläuft äußerst langsam, und die umgewandelten Stoffmengen sind recht groß, so daß die Kapazität des Elementes relativ günstig ausfällt. Die praktische Ausführung war folgende. In einem unten geschlossenen Glastrichter wurde eine durchlöcherte Platinplatte eingekittet, die mit einem Platindraht, der nach außen ging, verbunden war. Auf der Platinplatte lag eine Schicht von platiniertem Asbest. Darauf wurde eine Lösung von $FeCl_2 + HgCl_2$ aufgegossen und von oben in sehr naher Entfernung mit der Quarzlampe belichtet. Bei der Belichtung scheidet sich das Kalomel als eine feste Kruste auf der Oberfläche aus; um dies zu verhindern, wurde die Oberfläche stets durch einen Kohlensäurestrom in Bewegung gehalten. Das Kalomel fiel dabei nach und nach zu Boden und lagerte sich als feste Schicht auf der Asbestschicht auf. Senkt man nach der Belichtung in die obere Flüssigkeit eine blanke Platinelektrode ein und verbindet die beiden Elektroden mit einem sehr empfindlichen Galvanometer, so erhält man einen elektrischen Strom. Die Versuche wurden bei 40° ausgeführt. Je nach den angewandten Konzentrationsverhältnissen variiert auch die Spannung. Aus der Tabelle 57 ist zu ersehen, daß die Spannung einem Maximum zustrebt.

Tabelle 57.

$HgCl_2$. $FeCl_2$ in Molen	E in 10^{-3} Volt
0,5	20
1,0	60
2	78
3	90
4	89

Diese Erscheinung hängt vielleicht mit der mehr oder weniger vollständigen Absorption der wirksamen Strahlen zusammen. Am wirksamsten sind die kürzesten ultravioletten Strahlen der Quarzlampe. Der Vorgang ist vollständig reversibel. Der Verlauf ergibt verschiedene Unregelmäßigkeiten, die einer weiteren quantitativen Erforschung und Klärung bedürfen.

Ferrichlorid, $FeCl_3$.

Allmand und Webb, Jour. Chem. Soc. 1518, 1531 (1929).
Bancroft, Ackermann und Gellagher, Proc. Nat. Ak. Sci. Wash. **27**, 407 (1931).

E. Baur, Zeit. phys. Chem. **63**, 683 (1908).
A. Benrath, Zeit. phys. Chem. **74**, 115 (1910).
Graf Bestuscheff, Trommsdorff's Jour. de Phazm. **206—210**, 60 (1881).
J. Eder, Wien. Akad. **82**, (1880).
Gehlen, Neues Allg. Jour. d. Chem. **3**, 566 (1804).
G. Kistiakowsky, Jour. Amer. Chem. Soc. **49**, 260 (1927).
Klapproth, Selles neue Beitr. f. Nat. u. Aerzte (1782).
G. Kornfeld, Zeit. Elektroch. **34**, 598 (1928).
G. Lemoine, C. R. **120**, 444 (1895).
Marchand, Etude sur la force chimique dans la lumière du soleil (1875).
C. Neuberg u. Mitarb., Bioch. Zeit. **29**, 279 (1910); **67**, 59 (1921).
M. Padoa u. N. Vita, Gazz. chim. ital. **50**, 154 (1920); **52**, 229 (1922).
Poitevin, Dingl. polyt. Jour. **159**, 144 (1861); **162**, 298 (1861); **169**, 286 (1863).
Prasad und Limaye, Indian Jour. Ch. Soc. **10**, 91, 101 (1933).
Prasad und Sohoni, ebd. **8**, 481 (1931).
Puxeddu und Mit. Gazz. chim. ital. **50**, 154 (1920); **52**, 229 (1922).
Rawitz und Dickinson, Jour. Amer. Chem. Soc. **53**, 3381 (1931).
Rideal und Williams, Jour. Chem. Soc. **127**, 258 (1925).
Ritchie, Jour. phys. Chem. **32**, 1269 (1928).
N. Sasaki, Zeit. anorg. Chem. **122**, 161 (1922).
Ch. Winther, Zeit. Elektroch. **18**, 138 (1912); Zeit. wiss. Photogr. **11**, 60 (1912); **9**, 205 (1910).

Ferrirhodanid Fe $(CNS)_3$

Bhattacharya und Dhar, Journ. Indian. Ch. Soc. **6**, 144 (1929).
Grotthus, Chem. Lichtw. Kurl. Gesell. (1818); Gilbert Ann. Phys. **61**, 50 (1819).
Liesegang, Phot. Arch. s. 179 (1893).
Philip und Bramley, Journ. Ch. Soc. **103**, 795 (1913).

Ferritartrat, $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$.

Eder, „Über d. chem. Wirk. d. farbig. Lichtes" (1879).
Herschel, Hunt, „Researches on light", 1. Aufl. (1844); 11. Aufl. (1859).
Schoras, Chem. Zentralbl. [3] **1**. 81 (1870).
Ch. Winther u. Oxholt-Howe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**, 196 (1914).

Ferrioxalatsalze.

Allmand und Young, Jour. Chem. Soc. 3079 (1931).
Allmand und Webb. Jour. Chem. Soc. 1518, 1531 (1929).
E. Baur, Zeit. phys. Chem. **63**, 683 (1908); Zeit. Elektroch. **40**, 184 (1934).
Bussy, Jour. Pharm. **24**, 669 (1838).
Döbereiner, Schweigg. Journ. **62**, 86 (1831).
Eder-Valenta, Reynolds, Bussy, Wien. Akad. **82** (1880).
A. Jodlbauer, Zeit. phys. Chem. **59**, 573 (1907).
Jorissen und Reicher, Zeit. phys. Chem. **31**, 142 (1899).
G. Kornfeld, Zeit. Elektroch. **34**, 598 (1928).
R. Luther und Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **61**, 539 (1908).
N. de St. Victor und Corvisart, C. R. **49**, 368 (1859); Ann. Chem. **113**, 119 (1860).
Richardson, Jour. Chem. Soc. **65**, 450 (1894).
Roloff, Zeit. phys. Chem. **13**, 317 (1894).
Schaper, Diss., Braunschweig (1910).
Schiller, Diss., Braunschweig (1912).

Suckow, s. Eder, Photogr. mit Bromsilberemulsion (1881).
Waeckerlein, Diss., Zürich (1933).

Ferrizitrat, $Fe(C_6H_5O_7)$.

Draper, Wiener Akad. Ber. **82**, (1880).
H. Fry und Gerve, Jour. Indust. Ch. **20**, 1392 (1928).
Herschel, Wiener Akad. Ber. **82**, (1880).
Valenta, Meyers Jahresber. f. Chemie 524 (1896).
Ch. Winther u. Oxholt-Howe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**, 196 (1914).

Manganferrozyanid.

Arche, Eder's Handb. Photoch. 338 (1906).

Ferrozyankalium.

O. Baudisch, Ber. Ber. **54**, 413 (1921); **55**, 2698 (1922).
Berthollet, „Essay de Statique chimique" (1803); deutsch. Ausg. (1811).
Buchenan und Barsky, Zeit. anorg. Chem. 44, 385 (1931).
Chastaing, Ann. chim. phys. **1**, 145 (1877).
G. W. Foster, Jour. Chem. Soc. **89**, 912 (1906).
Haber, Zeit. Elektrochem. **10**, 847 (1905).
Heinrich, „Über die Natur des Lichtes" (1808).
Herschel, Hunt „Researches on light", 1. Auf. (1844); 2. Auf. (1854).
W. Kistiakowsky, Zeit. phys. Chem. **35**, 431 (1900).
Matuschek, Eder's Jahrb. 469 (1902).
Schönbein, Forts. d. Phys. 228 (1846).
A. Vogel, Chem. Zentralbl. **2**, 114 (1871).
H. Vogel, Photochemie, Berlin (1906).

Kaliumferrizyanid.

Buchenan und Barsky, Zeit. anorg. Chem. **44**, 385 (1931).
Burnett, Eder „Chem. Wirkung d. Lichtes" (1879).
Chastaing, Ann. chim. phys. **9**, 145 (1877).
Eder, Wien. Akad. **92** (1885).
W. Foster, Chem. Ztg. **11**, 522 (1906).
Gintle, Chem. Zentralbl. **2**, 591 (1871).
Herschel, Hunt „Researches on light" (1844) und (1854).
W. Kistiakowsky, Zeit. phys. Chem. **35**, 431 (1900).
Matuschek, Eder's Jahrb. 469 (1902).
Schwarz und Tiede, Ber. Ber. **60**, 69 (1927).
Scopoli, Crells „Neueste Entd. in d. Chem." (1783).
A. Vogel, Chem. Zentralb. **2**, 114 (1871).
H. Vogel, Photochemie, Berlin (1906).
Weigert, Ber. Ber. **13**, 164, 957 (1910).

Ammoniumferrizyanid.

Herschel, Hunt, „Researches on light" 1844 u. 1854.

Nitroprussidverbindungen.

O. Baudisch, Ber. Ber. **54**, 413 (1921); Naturw. **13**, 749 (1925).
A. Casolari, Soc. chim. ital. (1903); Chem. Ztg. **38**, 541 (1914).
Eder, Wien. Akad., Juli (1885).

Eder-Valenta, Beitr. z. Photochemie (1904).
Gergard-Kyd, Lieb. Ann. **74**, 340 (1869).
Grote u. Barnett, Jour. Chem. Educat. **10**, 93 (1933).
Hoffmann, Zeit. anorg. Chem. **10**, 262 (1895).
Manchot u. Woringer, Ber. Ber. **45**, 2869 (1912).
J. Müller, C. R. **104**, 992 (1887); **126**, 1421 (1898).
Pavel, Ber. Ber. **15**, 2612 (1882).
Playfair, Lieb. Ann. **74**, 318 (1869).
Roussin, Phot. Soc. London, **7**, 48; Kreutzer, Zeit. Phot. **3**, 107 (1861); Fort. Phys. 341 (1852).
Städler, Lieb. Ann. **74**, 340 (1869).
N. Tarugi, Ann. Chim. Appl. **15**, 416 (1925); **16**, 41 (1926).
A. Vogel, Jahresb. Chem. Ges. 109, (1867); Phot. Mit. 7 (1882).
Weith, Lieb. Ann. **147**, 328 (1808).

Ferrumpentacarbonyl.

W. Cremer, Biochem. Zeit. **194**, 231 (1928).
J. Drechsler, Zeit. Elektroch. **34**, 321 (1928).
Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. **76**, 558 (1905); **79**, 66 (1907).
Eyber, Zeit. phys. Chem. **144**, 1 (1929).
Haldane u. Smits, s. Warburg.
Hieber und Bader, Zeit. anorg. Chem. **190**, 193, 215 (1930).
H. Krebs, Bioch. Zeit. **193**, 347 (1928).
Mond u. Langer, Phot. Arch. **95**, 154; Eder's Jahrb. 444 (1896).
Mond und Quincke, s. Warburg.
H. Thompson und A. Garratt, Jour. Chem. Soc. 524 (1934)
O. Warburg, Naturwiss. **16**, 387, 856 (1928); Bioch. Zeitsch. **189**, 354 (1927); **214**, 1 (1929); Zeit. angw. Ch. **45**, 1 (1932).
O. Warburg und E. Negelein, Bioch. Zeit. **193**, 389 (1928); **200**, 414 (1928), **202**, 202 (1928); **204**, 4, 322, 497 (1929); **206**, 228 (1929); **214**, 26, 101 (1929).

Berlinerblau.

Desmortier, „Recherches sur la décoloration du bleu de Prusse" (1801).
Chevreul, Fortschr. d. Phys. 206 (1849).

Ferritrichlorazetat.

F. Jaeger, Konink. Akad. v. Wetensch. **20**, 295 (1911).

Ferripentachlorpropionat.

F. Jaeger, Konink. Akad. v. Wetensch. **20**, 295 (1911).

Ferrinitrat.

Benrath, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 115 (1910); Journ. f. prakt. Chem. **72**, 220 (1905); Annal. d. Chem. **382**, 222 (1911).

Photokatalytische Eigenschaften der Eisenverbindungen.

Bancroft, Ackermann u. Gellagher, Proc. Nat. Ac. Sci. Wash. **27**, 407 (1931)
A. Benrath, Zeit. phys. Chem. **74**, 115 (1910).
J. Bolin, Zeit. phys. Chem. **87**, 490 (1914).
Eder, Jahrb. Phot. 56 (1914).

Ghosh u. Purkajastha, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 327 (1929).
W. Kistiakowsky, Zeit. phys. Chem. **35**, 431 (1900).
Kunz, Krause u. Mannicke, Ber. pharm. **9**, 32, 209 (1920).
C. Neuberg, Bioch. Zeit. **27**, 271 (1910).
J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **58**, Heft 2 (1907); **64**, Heft 2 (1908).
Purkayastha, Indian Jour. Ch. Soc. **9**, 237 (1932)
Sanyal und Dhar, Zeit. anorg. Chem. **128**, 212 (1923).
H. Stafford Hatfield, Zeit. Elektroch. **19**, 617 (1913).
Ch. Winther, Zeit. wiss. Phot. **7**, 409 (1909); **8**, 197, 237 (1909—10); **9**, 205 (1910—11).
Ch. Winther und Oxholt-Howe, Zeit. wiss. Phot. **13**, 89 (1913); **14**, 196 (1914).

Kobalt.

Kobalt gibt zwei Reihen von Verbindungen, die des zweiwertigen Kobalts, die sehr beständig und rosa gefärbt sind, und die des dreiwertigen Kobalts, die dunkelgrün gefärbt und sehr unbeständig sind. Beide Arten Verbindungen sind lichtempfindlich. Das dreiwertige Kobalt wird im Licht in das zweiwertige verwandelt. In welcher Weise das zweiwertige sich im Lichte verändert, ist noch nicht festgestellt worden. Ähnlich wie bei den Mangansalzen ist es von Interesse, die Eigenschaften des Kobaltatoms eingehend zu untersuchen. Das vorhandene Material besteht fast ausschließlich aus einigen Versuchen qualitativen Charakters. Ähnlich dem Mangan können auch die Kobaltverbindungen eine Verwendung in der Praxis finden. Die Zone der Lichtempfindlichkeit liegt im blauen und im orangeroten Teile des Spektrums. Die Kobaltverbindungen sind in der organischen und anorganischen Natur sehr verbreitet. Ihre Rolle beim Pflanzenwachstum ist noch nicht genügend geklärt. Über die Verwendung des $CoCO_3$ bei der $CO_2 + H_2O$-Photosynthese s. S. 709 und bei Herstellung der Sikkative s. w. u. organ. Photochemie.

Kobaltoverbindungen.

Die Kobaltosalze $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoCO_3$ dunkeln, auf Papier aufgetragen, im Lichte nach. Mit $AgNO_3$ läßt sich das Bild verstärken (Hunt (1854)). $CoCl_2$, in Äther gelöst, erweist sich als lichtbeständig (Gehlen). $Co(OH)_2$ oxydiert schnell zu $Co(OH)_3$ (Berger).

Kobaltiverbindungen.

Alle dunkelgrünen Salze der Kobaltireihe sind lichtempfindlich; sie sind sehr unbeständig und schwer herstellbar. Im Lichte gehen sie in die rosa Kobaltoverbindungen über. Auf Lichtempfindlichkeit wurden bisher folgende Verbindungen geprüft: Kobaltiazetat, -tartrat, -laktat, -phosphat, -zitrat, -gallat, -stannat, -nitrit und eine Reihe von Komplexsalzen. Alle erwiesen sich als sehr lichtempfindlich.

Am interessantesten ist das Salz der Oxalsäure $Co_2(C_2O_4)_3$, das im Licht das rosa Kobaltooxalat ergibt und freie CO_2 entwickelt. Vermutlich erfolgt die Zersetzung analog der des Ferrioxalats:

$$Co_2(C_2O_4)_3 = 2\,CoC_2O_4 + 2\,CO_2.$$

Vránek hat die Zersetzung von Kaliumkobaltioxalat untersucht. Es zerfällt in CO_2 und $Co^{\cdot\cdot}$:

$$2\,K_3Co(C_2O_4)_3 = 2\,CoC_2O_4 + 2\,CO_2 + 3\,K_2C_2O_4.$$

Der Temperaturkoeffizient ist im Lichte 1,06, im Dunkeln 4,56.

Der Reaktionskörper besitzt zwei photoaktive Komponenten: das Co-Atom und den C_2O_4-Komplex; bei dem ersteren liegen die Streifen der photochemischen Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums, beim Oxalat im äußersten Ultraviolett. Demzufolge muß der Reaktionsverlauf ein komplizierter sein. Da aber die Wirkung des einen Streifens im Verhältnis zu der Wirkung des anderen sehr gering ist, so kann man sie praktisch vernachlässigen und die Reaktion als aus einer aktiven Komponente bestehend betrachten.

Es entsteht nun die Frage: wie sollen wir das Reaktionsschema auffassen, um die kinetische Reaktionsgleichung richtig aufstellen zu können?

Das Reaktionsschema fordert, daß zwei aktivierte Moleküle $K_3Co(C_2O_4)_3$ in die Reaktion gleichzeitig eintreten (S. 375). Oder man kann annehmen, daß nur ein Molekül aktiviert wird und mit dem anderen, nicht aktivierten, in Reaktion tritt (S. 378). Theoretisch läßt sich nicht voraussagen, welcher von beiden Annahmen der Vorzug zu geben ist, nur die Versuche können uns darüber Auskunft geben.

Im ersten Falle müßten wir bei starker Absorption die nullte und bei sehr schwacher die zweite Ordnung, im zweiten Falle die erste und die zweite Ordnung erhalten.

Vránek findet, daß der Körper zwei Absorptionsstreifen besitzt; der eine erstreckt sich von 720 $m\mu$, mit einem Maximum bei 605 $m\mu$, bis 500 $m\mu$, der andere erstreckt sich von 500 $m\mu$, mit einem Maximum bei 426, weit über 366 $m\mu$ hinaus.

Der erste Streifen soll überhaupt keine photochemische Wirkung ausüben, also nach unserer Bezeichnung einen Streifen der thermischen Absorption darstellen, und der zweite ist der eigentliche Streifen der photochemischen Absorption. Bei dem ersten Maximum, 605 $m\mu$, ist der Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 161$ und bei dem zweiten (426 $m\mu$) $\varepsilon = 213$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in konzentrierten Lösungen monomolekular und in verdünnten bimolekular. Dieses experimentelle Ergebnis entspricht mehr dem zweiten Reaktionsschema.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist bei 500 mμ null und wächst linear bis 366 mμ, ungeachtet dessen, daß bei 426 mμ ein Maximum der Absorption vorhanden ist. Da leider für das weitere Ultraviolett Messungen der Absorption und der Reaktionsgeschwindigkeit fehlen, so läßt sich dieser merkwürdige Verlauf vorläufig nicht erklären. Man kann den Mechanismus auch so auffassen, daß das Co-Atom nur ein innerer Katalysator für die eigentliche Primärreaktion des C_2O_4-Komplex-Zerfalles ist. (Ähnlich wie es mit dem Cl-Atom bei der Vinylchloridpolymerisation der Fall ist. S. Seite 407 und 679.)

Jaeger und Berger, Bhagwat und Dhar haben ebenfalls die Zersetzung des Neutralsalzes eingehend untersucht. Die beiden ersten finden stets die nullte Ordnung, die beiden letzten nur im starken tropischen Sonnenlichte. Weiter ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität. Der Temperaturkoeffizient im Sonnenlichte ist gleich 1,16 und im Lampenlichte 1,8.

Tränkt man Gelatinepapier mit Kobaltioxalatlösung, so erhält man ein lichtempfindliches Papier, das zur Herstellung von Kopien zu verwenden ist. Man kann das nach dem Exponieren erhaltene schwache Lichtbild verstärken, indem man es anfangs mit Kaliumferrizyanid $K_3Fe(CN)_6$ auswäscht, wodurch das an belichteten Stellen entstandene Kobaltosalz bräunlich und das Kobaltisalz ausgewaschen wird. Hierauf behandelt man die Kopie mit Schwefelnatriumlösung, wodurch das schwach blaue Bild infolge der Bildung von Kobaltosulfid CoS schwarz wird.

Man kann auch mit Hilfe organischer Verbindungen, wie z. B. Hämatoxylin, Benzidin, Tollidin und ihrer Chlorhydrate entwickeln. Aber diese Entwicklung ist noch sehr mangelhaft und ergibt keine so guten Resultate wie bei den Mangansalzen. (Winkelblech, A. und L. Lumière.)

Das Natriumkobaltinitritsalz zersetzt sich nach Bhagwat, Bhattacharya und Dhar nach dem Schema:

$$2Na_3CO(NO_2)_6 + H_2O = 6NaNO_2 + 2Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 + O.$$

Sekundär bildet sich $2HNO_2 + HNO_3 + HNO_2$.

Diese Reaktion wurde von den genannten Forschern auch kinetisch untersucht. Schwarz und Weiß haben die Reaktion:

$$Co(NH_3)_3(NO_2)_3 + 3H_2O — Co(OH)_3 + 3NH_4NO_2$$

kinetisch näher untersucht. Schwarz und Tiede haben den Zerfall der Tetraminsalze $[CO(NH_3)_4X]Y + 3H_2O \longrightarrow CO(OH)_3 + 2NH_4X + NH_4Y + NH_3$ untersucht. Die Stabilität des Komplexes ändert sich nach folgender Reihenfolge der Radikale X und Y:

$$X = CO_3'' > C_2O_4'' > NO_2' > Br' > Cl' > SO_4''.$$

Auch Pentaminsalze und das Salz $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ wurden einer Untersuchung unterworfen. In sauren Lösungen zerfällt nach Luther und Frieser das Salz:

$$2Co(NH_3)_3(NO_2)_3 + H_2O + 4H^{\cdot} = 2Co^{\cdot\cdot} + NH_4NO_3 + 5NH_4NO_2.$$

Der Verlauf im Dunkeln und im Lichte ist verschieden. Nach Schwarz und Tiede zerfällt weiter: $K_3Co(CN)_6$ in $K_3Co(CN)_5(OH) + HCN$ oder in $KCN + K_2Co(CN)_5H_2O$.

Pentaaminonitrosokobalt zerfällt in Lösung in Kobalthydroxyd, NO und Nitrate (Kraft und Bürger):

$$Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + H_2O \rightarrow Co(OH_2) + 2NO + 4NH_4NO_3 + 6NH_3.$$

Man kann diese rote Lösung als Photometer benutzen.

Literatur zum Kobalt.

Kobaltoverbindungen.

Berger, Rec. Trav. Chim. **44**, 49 (1925).
Hunt, Researches on Light (1854).

Kobaltiverbindungen.

Bhagwat und Dhar, Zeit. anorg. Chem. **197**, 18 (1931).
Bhattacharya und Dhar, ebd. **176**, 372 (1928).
Berger, Rec. Trav. chim. **44**, 49 (1925).
Jaeger und Berger, ebd. **40**, 153 (1921).
Kranig, Ann. chim. **11**, 44.
O. Kraft und H. Bürger, Proc. Chem. Soc. **27**, 160 (1911).
A. u. L. Lumière, Eder's Jahrb. 60 (1893); 203 (1894); 126, 131, 541 (1900), vergl. auch Brit. Jour. of Phot. von (1898), Photogr. Korresp. 590 (1898), Der Photograph Nr. 24 und 37 (1898).
R. Luther und Frieser, Zeit. Elektroch. **36**, 141 (1930).
Schwarz und Tiede, Ber. Ber. **60**, 63 (1927).
Schwarz und Weiss, Ber. Ber. **58**, 746 (1925).
Winkelblech, Anm. Pharm. **13**, 260 (1835), Vgl. Phot-Arch. 289 (1892)
Vránek, Zeit. Elektroch. **23**, 336 (1917)

Nickel.

Über die photochemischen Eigenschaften der Nickelsalze wissen wir sozusagen noch gar nichts. Es bildet beständige zweiwertige Verbindungen, die im Licht eine Veränderung erleiden; so schwärzt sich z. B. $Ni(OH)_2$, Nickelazetat trübt sich, Kaliumnickeloxalat schwärzt sich auf Papier beim Zusatz von Weinsäure, Milchsäure, Sublimat; Nickelazetat + Rhodanammonium auf Papier dunkelt nach (Hunt, Liesegang). Die rhombischen Kristalle von Nickelsulfat verwandeln sich im Licht in Quadratoktaeder (Mitscherlich). Die Nickelsalze erleiden eine Hydrolyse, die durch das Licht beeinflußt wird (Rao und Dhar). Auch manche andere einfache wie auch komplexe Salze erleiden im Lichte eine mehr oder weniger deutliche Veränderung.

In den Pflanzen findet man immer geringe Mengen von Nickelsalzen. Über die katalytische Wirkung des Nickelkarbonats auf die Photosynthese von $CO_2 + H_2O$ (s. S. 709). Das Nickelkarbonyl $Ni(CO)_4$ zerfällt stufenweise im Lichte in Ni und 4 CO. Sein Absorptionsspektrum ist kontinuierlich und beginnt bei 395 $m\mu$. Die ε-Werte in Hexan sind für $\lambda = 366\,m\mu$ gleich 22, für 313—301 $m\mu$ gleich 28, für 270—240 $m\mu$ gleich 50 (Thompson und Garratt). Das ist das ganze Versuchsmaterial, das wir besitzen.

Hunt, Researches on light (1854).
Liesegang, s. Photoch. v. Eder S. 175 (1906).
Mitscherlich, Pogg. Annal. **6**. S. 19 (1826); **12**. S. 144 (1828).
Rao u. Dhar, Zeit. anorg. Ch. **168**, 209 (1927).
H. Thompson und Garratt, Jour. Ch. Soc. 524, 1817, 1822 (1934).

Kupfer.

Kupfer bildet Verbindungen des einwertigen (Kuprosalze) und des zweiwertigen Kupfers (Kuprisalze). Beide Verbindungsarten sind lichtempfindlich. Das Licht kann also reduzierend wie auch oxydierend wirken. Das vorhandene Material ist so mangelhaft, daß wir irgend etwas Näheres über die photochemischen Eigenschaften des Cu-Atoms überhaupt nicht sagen können. Wir können nicht mit Sicherheit feststellen, in welchem Gebiete des Spektrums seine photochemischen Lichtabsorptionsstreifen liegen. Der Einfluß der Temperatur ist uns auch unbekannt. Welchen charakteristischen katalytischen Einflüssen diese Verbindungen unterworfen sind, ist gleichfalls unbekannt. Wir besitzen keine einzige Reaktion, die eingehend quantitativ photochemisch untersucht worden ist. Da aber Kupfer zu derselben Reihe der Elemente im periodischen System wie Eisen, Kobalt, Nickel, Gold und Silber gehört, so wäre ein detailliertes Studium seiner photochemischen Eigenschaften von Interesse, um so mehr, als Cu in Pflanzen sehr verbreitet ist und sicherlich eine Rolle spielt. $CuCO_3$ übt auf die Photosynthese von $CO_2 + H_2O$ eine katalytische Wirkung aus (S. 709).

Kupfermetall.

Das Licht übt auch auf das reine Metall einen Einfluß aus. Bei der Behandlung der belichteten Kupferplatte mit Quecksilberdämpfen scheidet sich das Quecksilber auf den belichteten Stellen aus, und wir erhalten auf diese Weise auf einer Kupferplatte eine Daguerrotypie. Diese Erscheinung wurde zuerst von Moser beobachtet und dann von Watterhouse eingehend studiert und beschrieben (1900).

Noch bessere Resultate erhält man, falls eine reine polierte Kupferplatte in Cl_2- bzw. Br_2-Wasser gebadet und dann belichtet wird. Diese Platten sind sehr lichtempfindlich. Man fixiert mit Gold- oder Silberlösung in Gegenwart von Sulfit. An den belichteten Stellen entsteht ein brauner Gold- bzw. violetter Silberniederschlag. Das Bild wird hierauf mit Kollodium- oder Gelatinefirnis überzogen (G. Reboul).

Kupferoxydul Cu_2O.

Über die photochemischen Eigenschaften von Cu_2O, rotem Cuprooxyd, ist uns fast gar nichts bekannt (Garrison). Da Cu_2O eine große praktische Bedeutung infolge der Entwicklung der Kupferoxydul-Photozelle gewonnen hat, so wäre ein gründliches Erforschen seiner photochemischen Eigenschaften sehr erwünscht.

Taucht man eine gut gereinigte Kupferplatte in eine verdünnte Lösung von $HNO_3 + HCl$, so bedeckt sie sich mit einer hell rötlichbraunen Schicht, die im Lichte sehr schnell braun-schwarz wird. Unter einem Negativ erhält man gute scharfe Abbildungen. Im Dunkeln bleicht das Bild wieder aus. Fixieren kann man es mit einem alten Fixierbad; die unbelichteten Kupferstellen werden mit einer dünnen Schicht von metallischem Ag bedeckt. Die photochemische Absorption wurde von Karschulin nach der oben beschriebenen Methode (s. S. 198) bestimmt; sie besitzt zwei Maxima bei etwa 600 $m\mu$ und bei etwa 360 $m\mu$ (s. Fig. 199). Dieser Befund deckt sich nicht mit den Messungen der photoelektrischen und der Sperrschicht-Empfindlichkeit von Waibel, Schönwald u. a. Vergl. die Untersuchung von Athanasiu.

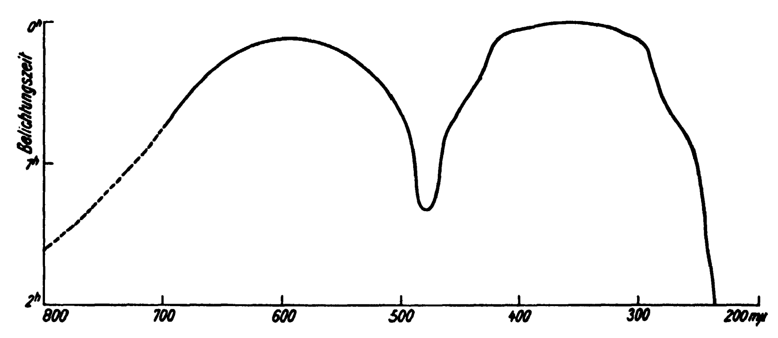


Fig. 199. Photochemische Absorption von Kupferoxydul.

Kupferoxyd CuO.

Was das schwarze Kupferoxyd anbetrifft, so besitzen wir keine direkten Angaben über seine Zersetzung im Lichte. Aber daß es lichtempfindlich ist, können wir daraus schließen, daß man aus zwei gleich

hergestellten Kupferoxydplatten, die in KCl-, KOH- oder KJ-Lösung eingetaucht sind, eine photogalvanische Zelle herstellen kann; belichtet man die eine von den Platten, so schlägt ein mit den Platten verbundenes Galvanometer aus. Es ist anzunehmen, daß infolge chemischer Umsetzung des CuO im Licht eine Potentialdifferenz entsteht. Blaue basische Karbonate könnten auch im Spiele sein.

Kupferchlorür CuCl.

Kupferchlorür (weiß) wird im Lichte dunkel (violett bis schwarzblau) [A. Vogel (1859), Wöhler (1864), Grüne (1864), Rosenfeld (1879)]. Wöhler vermutete, daß hier eine Oxydation stattfindet und sich ein Oxychlorid CuOCl bildet. Die mit Cl-, Br-, J-Dämpfen angeräucherten Kupferplatten sind auch lichtempfindlich [Charlemann (1854), Salmon und Garnier (1855), Renault (1865), Becquerel (1868)]. Bei der Bearbeitung einer derart hergestellten und belichteten Kupferplatte mit Quecksilberdämpfen erhält man ein sichtbares Bild. Dieses Verfahren wurde Fox Talbot (1841) patentiert. Kratochwila und etwas später Schultz-Sellack (1872) haben dieselbe Erfindung unabhängig von Talbot gemacht.

Die Feuchtigkeit wirkt auf die Kupferchlorürzersetzung stark beschleunigend; die ganz trockne Substanz ist lichtbeständig (Eder, Rosenfeld, Renault, A. Vogel). Es soll sich bei der Zersetzung von Cu_2Cl_2 im Lichte ein Gleichgewicht einstellen. $Cu_2Cl_2 \leftrightarrows Cu + CuCl_2$ bei 211 $m\mu$ und $Cu_2Cl_2 \leftrightarrows Cu_2Cl + Cl$ bei 270 $m\mu$ (Butkow und Boizowa). Mit SO_2 wird metallglänzendes Cu abgeschieden. Ähnlich fördernd wirken verdünnte HNO_3 und H_2SO_4. Dagegen erfolgt in Eisessig keine Zersetzung (Gröger). Nach Benrath bildet sich nach langer Belichtung metallisches Kupfer.

Kupferchlorid $CuCl_2$.

Kupferchlorid wird im Lichte zu CuCl reduziert. Die Anwesenheit von organischen Substanzen fördert diesen Prozeß. Die Reduktion erfolgt in Alkohol- und Ätherlösungen sehr schnell (Gehlen, Naumann). Papier, mit Kupferchlorid imprägniert, ist lichtempfindlich; das entstandene unsichtbare CuCl-Bild kann mit Hilfe von $AgNO_3$ sichtbar gemacht werden (Meusel). Eine Kollodium-Kupferchloridhaut ergibt ein schwach sichtbares Bild, das auch entwickelbar ist (Renault). Um $CuCl_2$ gegen Licht noch empfindlicher zu machen, gibt man Spuren von $FeCl_3$ hinzu und verfertigt daraus eine Gelatine- oder Kollodiumemulsion, die auf Papier aufgetragen wird. Das kaum sichtbare Bild läßt sich durch Rhodankalium sehr schön entwickeln (Liesegang, Obernetter).

Kupferbromür und -jodür (CuBr, CuJ).

Weißes CuBr wird im Lichte blau (Renault). CuJ ist weniger empfindlich (Renault). Die Gelatineemulsion ist weit empfindlicher (Lüppo-Cramer). Zusatz von Ammoniak beschleunigt diesen Prozeß (Schneeberger). Das feste CuJ verändert seine Leitfähigkeit im Lichte, die im Dunkeln auf ihren früheren Wert zurückgeht. Nach Rudert soll hierbei das entstehende freie Jod die metallische Leitung bewirken. Kupferfluorür soll sich am Lichte schwärzen (Renault).

Kupfersulfat $CuSO_4$.

$CuSO_4$, auf Papier aufgetragen, ist lichtempfindlich. Eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung wird bei Gegenwart von schwachen Reduktionsmitteln reduziert (Bennet). Ähnlich verhält sie sich auch bei Gegenwart von ätherischer Phosphorlösung. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte $CuSO_4$-Lösung absorbiert im Lichte energisch Azetylen (Hempel und Kahl).

Kupfersulfat wirkt als ein eigentümlicher Katalysator bei der photochemischen Oxydation von Jodwasserstoff, indem es die Dunkelreaktion beschleunigt und die Lichtreaktion verzögert (Plotnikow).

Die Zersetzungsspannung von $CuSO_4$ wird durch Bestrahlung der Kathode mit der Hg-Lampe erhöht (Leighton).

Der Entwässerungsprozeß von Kupferpentahydraten wird nach Škramovsky, Forster und Hüttig ebenfalls durch das Licht einer Hg-Lampe beschleunigt. Es wird angenommen, daß die Zusammensetzung des Pentahydrats, das aus Wasser auskristallisiert ist, die folgende ist:

$$[Cu(H_2O)_4][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2(H_2O)_4$$

und aus Alkohol:

$$[Cu(H_2O)_8][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2].$$

Die Entwässerung erfolgt stufenweise nach der Regel von Ostwald von Penta- über Tri- zu Monohydrat.

Kupferazid CuN_6.

Dieses graugrüne Salz ist sehr explosiv und zerfällt im Lichte ähnlich dem Silberazid in metallisches Cu und $3N_2$ (Wöhler und Krupko). Unter Wasser bildet sich ein basisches Salz $CuOCuN_6$. An diesem Salze könnte man am besten die photochemischen Eigenschaften des Cu-Atoms studieren.

Kupferbenzoat.

Das blaue Kupferbenzoat, mit Benzaldehyd vermischt, zersetzt sich am Lichte in einer Benzollösung unter Bildung von Oxydulsalz,

Metall und Benzoesäure nach dem Schema:

$$Cu(C_6H_5COO)_2 + C_6H_5COH \longrightarrow Cu + CuC_6H_5COO + C_6H_5COOH.$$

Mit Azetaldehyd wird etwa 95% der Verbindung zu metallischem Cu reduziert. Es bilden sich dabei noch geringe Mengen von Oxydulsalzen, Benzoesäure und Essigsäure [Ciamician und Silber (1915)].

Andere Kupferverbindungen.

Die Kupfersalze der Weinsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Oxalsäure, Milchsäure und einer Reihe anderer organischer Säuren sind lichtempfindlich (Liesegang). Lichtempfindlich ist auch Nitroprussidkupfer. Das Natrium-Kupferoxalat $CuC_2O_4 \cdot Na_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ schwärzt sich im Lichte (A. Vogel), dagegen soll das Kalium- oder Ammoniumdoppelsalz lichtbeständig sein (Eder).

Das Na-Cu-Oxalat, mit Ferrioxalat vermischt, scheidet im Lichte metallisches Kupfer aus (Ehrmann). Das Azetylenkupfer ist rotbraun und zersetzt sich im Lichte. Auch Cu-Rhodanid und -tartrat sind lichtempfindlich (Sanyal und Dhar).

Kaliumkupferoxalat.

Nach Dube, Bhagwat und Dhar zerfällt das Salz $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$ im Lichte in Cu, Cu_2O, CuO, CO_2. Der Temperaturkoeffizient ist gleich 1,1. Die Reaktion ist nullter Ordnung. CO_2, O_2 wirken hemmend, $FeCl_3$, $UO_2(NO_3)_2$, Kaliumoxalat beschleunigend. Allmand und Webb haben ähnliche Resultate mit Kaliumferrioxalat erhalten (s. S. 413).

Fehlingsche Lösung.

Die Fehlingsche Lösung oder der Natrium-Kuprum-Tartratkomplex besitzt nach den letzten Anschauungen folgende Struktur:

$$Cu\langle\begin{matrix}OCHCOONa\\OCHCOONa\end{matrix},$$

wobei sich das Kupfer in dem Anionkomplex befindet.

Nach unseren Anschauungen (vgl. S. 385) müssen wir hier zwei photochemisch-aktive Komponenten in dem Atomkomplex, nämlich das Kupferatom und das Tartratradikal oder, richtiger gesagt, die COO-Gruppe annehmen. Jede von den beiden Komponenten besitzt ihren eigenen Streifen der photochemischen Absorption. Für das Kupfer muß derselbe im sichtbaren, nämlich in dem roten Teil des Spektrums und für Tartrat in dem ultravioletten Teil liegen. Es war wohl anzunehmen, daß die ultravioletten Strahlen intensiver einwirken werden. Und so ist es auch in der Tat. Das ultraviolette Licht beschleunigt stark die Ausscheidung von rotem Kupferoxydul Cu_2O, die auch im Dunkeln stattfindet (vgl. Ch. Winther). Die erste Be-

obachtung darüber rührt von Eder her. A. Byk (1904) hat bewiesen, daß hier die ultravioletten, von dem Tartratkomplex absorbierten Strahlen die wirksamen sind. Alan Leighton hat weiter bewiesen, daß auch die roten, vom Kupfer absorbierten Strahlen wirksam sein können, falls ein starkes Reduktionsmittel, wie Hydrochinon, zugegen ist. Bolin und Linder haben gefunden, daß das Licht von längerer Wellenlänge die Fehlingsche Lösung zersetzt und den Temperaturkoeffizienten = 1,00 ergibt. Das ultraviolette Licht zersetzt ebenfalls, ruft aber zugleich auch eine Dunkelreaktion (Nachwirkungserscheinung) hervor und ergibt den Temperaturkoeffizienten = 1,20. Die Nachwirkungserscheinung wird durch Zusatz von $FeCl_3$ verstärkt. Ähnlich verhält sich auch das Cupriammoniumoxalat (Mukerji und Dhar). Benrath und Oberbach haben eine Induktionsperiode gefunden.

Nach Archetti wirkt auch Chloroform im Lichte auf die Fehlingsche Lösung reduzierend.

Somit scheint es, daß ein Streifen der photochemischen Absorption beim Kupfer im sichtbaren Teil des Spektrums liegt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß das Cu-Atom noch einen anderen Streifen besitzt, den wir bisher noch nicht ermittelt haben.

Kupfermetall.

Moser, Pogg. Annal. **46**, 210 (1892).
G. Reboul, Compt. rend. **153**, 1215 (1911).
J. Watterhouse, Brit. Journ. of Phot. 442 (1900); the Phot. Journ., 100 (1902); 100 (1882); **23**, 49 (1898); Jahrb. d. Phot. 599 (1911).

Kupferoxydul.

G. Athanasiu, Ann. Phys. **4**, 377 (1935).
Garrison, Journ. phys. Chem. **28**, 279 (1924).
F. Gundlach, Umschau, **38**, 635 (1934).
B. Lange, Photoelemente (1936).
S. Schönwald, s. Gudden, Phys. Zeit. **32**, 825 (1931).
Waibel, s. W. Schottky, Phys. Zeit. **32**, 833 (1931).

Kupferchlorür.

Becquerel, La Lumière (1868).
A. Benrath, Zeit. wiss. Phot. **15**, 217 (1915).
K. Butkow und Bojzowa, Phys. Zeit. Sov. **5**, 393 (1934).
Charlemann, Jour. prakt. Chemie, 475 (1854).
Eder, Jahrb. Phot. 127 (1906).
M. Gröger, Chem. Zentralbl. II, 1041 (1901).
Grüne, Jahresb. Chem. 279 (1864).
Kratochwila, Dingl. polyt. Jour. **81**, 149 (1841).
Renault, Phot. Arch. 25 (1865).
Rosenfeld, Ber. Ber. 954 (1879).
Salmon und Garnier, Jahresb. Chem. 189 (1855).
Schultz-Sellack, Phot. Arch. 262 (1872).

F. Talbot, Dingl. polyt. Jour. **82**, 192 (1841).
A. Vogel, Jahresb. Chem. 223 (1859).
Wöhler, Zeit. Chem. Pharm. 412 (1864); Ann. Chem. Pharm. **130**, 374 (1864).

Kupferchlorid, $CuCl_2$.

Gehlen, Neues allgem. Journ. d. Chem. **3**, 1566 (1804).
Liesegang, Phot. Arch. 317 (1892).
Naumann, Schweigg. Journ. **13**, 358.
Meusel, Zeitschr. f. Chem. 501 (1870).
Obernetter (1864) s. Photoch. v. Eder, 157 (1906).
Renault, Phot. Arch. **23** (1865).

Kupferbromür und -jodür (CuBr, CuJ).

Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. S. 13 (1904).
Renault, Phot. Arch. 23 (1865); Compt. rend. **57**, 329 (1864).
G. Rudert, Annal. d. Phys. **31**, 559 (1910).
E. Schneeberger, Eder's Jahrb. 544 (1900).

Kupfersulfat, $CuSO_4$.

Ch. Bennet, Chem. Ztg. **36**, 1275 (1912). Journ. phys. Chem. **16**, 782 (1912).
W. Hempel und Kahl, Zeitschr. f. angew. Chem. S. 53 (1898).
J. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, Heft 2 (1907), **64**, Heft 2 (1908).
Škramovsky, Forster und Hüttig, Zeit. phys. Ch. **25**, 1 (1934).

Fehlingsche Lösung.

Archetti, Jour.-Chem. Soc. **81—82**, 485 (1902).
A. Benrath und Oberbach, Zeit. phys. Chem. **98**, 498 (1921).
J. Bolin und Linder, Zeit. phys. Chem. **93**, 721 (1919).
A. Byk, Zeit. phys. Chem. **59**, 641 (1904).
Eder, Wien. Akad. **92**, 344 (1885); Eder-Valenta, Beitr. Phot. II, 23 (1904).
Fehling, Ann. Chem. Pharm. **72**, 108 (1849).
A. Leighton, Jour. Chem. Phys. **17**, 205 (1913).
Mukerji und Dhar, Indian Jour. Ch. Soc. **3**, 227 (1926); **5**, 205 (1926).
Ch. Winther, Zeit. wiss. Phot. **9**, 229 (1910).

Kaliumkupferoxalat.

Allmand und Webb, Journ. Chem. Soc. 1518 (1929).
Bhagwat, Dube und Dhar, Jour. phys. Chem. **36**, 626 (1932).
Dhar, Journ. Chem. Soc. **111**, 694 (1917); Zeit. anorg. Chem. **128**, 212 (1923).

Kupferazid.

L. Wöhler und Krupko, Ber. Ber. **46**, 2045 (1913).

Kupferbenzoat.

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **48**, 187 (1915).

Andere Kupferverbindungen.

Dhar, Proc. Akad. Wet. Amst. **18**, 324 (1916); Zeit. Anorg. Chem. **122**, 15 (1922).
Ehrmann, Buchner, Repert. Pharm. **49**, S. 112.
Liesegang, Phot. Arch. 229 (1892).
Mukerji und Dhar, Indian Jour. Chem. Soc. **3**, 227 (1926); **5**, 203 (1928).
Sanyal und Dhar, Zeit. anorg. Chem. **128**, 212 (1923).
A. Vogel, Jahrb. d. Chem. 223 (1859).

Silber.

Für den Chemiker bedeutet das Wort Silber nichts Besonderes. Es wird, wie bekannt, in die erste Gruppe eingereiht und besitzt keine außergewöhnlichen Eigenschaften. In der Photochemie spielt das Silber jedoch eine hervorragende Rolle. Ein ganzer Zweig der angewandten Photochemie, nämlich die Photographie, gründet sich auf die Lichtzersetzungen der Silberhaloidsalze. Obwohl sich seit fast 100 Jahren viele Forscher mit dem Studium der photochemischen Eigenschaften der Silbersalze und ihrer Anwendung für die Photographie beschäftigt haben, beginnt sich der Mechanismus dieser Reaktionen erst in der letzten Zeit zu klären. Viel Mühe und Arbeit wird es noch kosten, bis das Geheimnis ganz enthüllt ist.

Worin liegen eigentlich die Schwierigkeiten der Untersuchungen, und ist es überhaupt möglich, sie zu überwinden? Versuchen wir, auf diese Frage eine Antwort zu geben. Die meisten Untersuchungen werden mit den Silberhalogengelatineemulsionen ausgeführt, die ein fein dispergiertes, also physikalisch inhomogenes System darstellen.

Das metallische Silber existiert in einer Reihe verschiedener Modifikationen; ähnlich verhalten sich auch die Silberhaloide und Silbersubhaloide, die sich bei der Belichtung bilden. Die meisten Silberverbindungen sind unlöslich, d. h. daß sie stark polymerisierte Molekeln darstellen. Die photochemische Zersetzung dringt nicht tief in die Silberhaloidgelatineschicht ein, nicht tiefer als 0,001 mm. In dieser dünnen Schicht, eigentlich einer Lamelle, verläuft eine große Zahl komplizierter Prozesse. Hier bilden sich die verschieden gefärbten Subhaloide und metallisches Ag, die mit der Grundsubstanz AgCl feste Lösungen bilden. Diese Subhaloide zersetzen sich ihrerseits im Lichte auf verschiedene, uns noch wenig bekannte Weise und scheiden schließlich das metallische Silber aus; das letztere erscheint wiederum in verschiedenen Formen, die mit der Grundsubstanz auch feste kolloidale Lösungen bilden. Auch die Gelatine, das Wasser, verschiedene adsorbierte Verunreinigungen und Sauerstoff sind hier nicht ohne Einfluß. Die Gelatine enthält Sulfoverbindungen, die mit Silber Ag_2S bilden. Das letztere wirkt als Sensibilisator. Wir erhalten somit nach der Belichtung ein sehr kompliziertes Gebilde in fester Phase, in der gleichzeitig eine große Zahl verschiedenartigster Lichtreaktionen stattfindet. Die sich neu bildenden Komponenten wirken außerdem noch photokatalytisch (sensibilisierend) auf die Grundsubstanz (Silberhaloid) wie auch aufeinander. Denkt man dazu noch an Wirkung und Einfluß verschiedener Wellenlängen, der Lichtintensität und Belichtungsdauer, der Temperatur, verschiedener Verunreinigungen, des Sauerstoffs, Wasserdampfs, des organischen Mediums und anderer Fremdstoffe, der Korngröße und Molekülgröße von AgCl und seiner Gelatine-

Komplexe, die von Wulf, Schleußner, Schmidt, Goigner u. a.[1]) hergestellt und untersucht wurden, so treten die gewaltige Kompliziertheit und Mannigfaltigkeit dieser Vorgänge und die großen technischen Schwierigkeiten, die beim Erforschen dieses Problems zu überwinden sind, klar zu Tage. Aus diesem Grunde folgt der zeitliche Reaktionsverlauf in der photographischen Schicht nicht dem einfachen Lichtsummengesetze It von Bunsen-Roscoe, das, wie wir gesehen haben (s. S. 335), einen Spezialfall des allgemeinen photochemischen Absorptionsgesetzes von Grotthuss-van't Hoff darstellt, sondern einem viel komplizierteren. Anfangs tritt eine Art Induktionsperiode ein, dann folgt die Schwärzung S eine Zeitlang einem nach Stark und Schwarzschild korrigierten Lichtsummengesetze von der Form

$$S = \varkappa I^q t^p,$$

erreicht ein Maximum und wird wieder schwächer (die sogenannte Solarisationserscheinung). Manche Forscher behaupten, daß man mehrere Maxima und Minima erhalten könne.

Zur Erforschung aller dieser Vorgänge können wir keinen direkten Weg der Beobachtung oder Messung einschlagen, sondern wir sind gezwungen, einen indirekten, den der Entwicklung zu benutzen, was noch mehr Komplikation und Unsicherheit in die Untersuchung einführt.

Bedenkt man noch, daß die wissenschaftliche Photochemie selbst eine junge Wissenschaft ist, so ist es kein Wunder, daß bisher, trotz der gewaltigen aufgewendeten geistigen Energie, noch so wenig getan ist.

Vieler Dezennien mühevoller, systematischer und gemeinsamer Arbeit wird es noch bedürfen, um in dem herrschenden Wirrwarr der Fragen und Probleme und in dem angehäuften technischen Versuchsmaterial Licht zu schaffen.

In erster Linie müssen wir die photochemischen Eigenschaften des Silberatoms selbst kennen lernen. Denn trotz der vorhandenen, sehr umfangreichen Literatur wissen wir sozusagen nichts. Wir wissen nicht einmal, wo sich seine Streifen der photochemischen Absorption befinden. Nur über den Temperaturkoeffizienten können wir sagen, daß er nahezu Eins ist. Zum Erforschen können wir die anderen Silberverbindungen, wie z. B. Silberazid (AgN_3) usw., bei denen das Silberatom als lichtempfindliche Hauptkomponente im Licht auftritt, wählen. Weiter müssen wir auch die photochemischen Eigenschaften der reinen

[1]) P. Wulf, Zeit. wiss. Phot. **34**, 59 (1935).
„ und Ehrenberg, Phot. Korresp. **70**, 155 (1934).
S. Rawling u. I. Mitchell, Phot. Indus. **29**, 905 (1931).
H. Schmidt u. Pretschner, Zeit. wiss. Phot. **26**, 375 (1928); **28**, 228, 312 (1930).
E. Goigner u. Pauli, Bioch. Zeit. **235**, 271 (1931).
W. Schleußner, Zeit. wiss. Phot. **34**, 63 (1935).
B. Carroll u. Hubbard, Bur. of Standards, 7, 811 (1931).

Silberhaloide gut kennen. Nachdem diese schwierige Vorarbeit getan ist, können wir zum Studium der photochemischen Eigenschaften der Silberhaloide in Gelatine und anderen Medien schreiten.

Die Hauptschwierigkeit bringt uns natürlich der Umstand, daß die Reaktion in fester inhomogener Phase und sehr dünner Schicht vor sich geht, und daß wir zunächst noch den indirekten Weg der Entwicklung zur Erforschung benutzen müssen. Gelingt es, die Technik des Erforschens derart umzugestalten, daß diese Hindernisse, wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch stark abgeschwächt werden, so kann auf ein erfolgreiches Ergebnis gehofft werden. Sonst aber kann die ganze Forschung bei der vorhandenen großen Zahl verschiedener Reaktionskomponenten in ein blindes Herumprobieren ausarten.

Ein wichtiger Faktor ist die große Lichtempfindlichkeit, die das latente Bild durch geringe einwirkende Lichtmengen entstehen läßt. Da das Silber ein Edelmetall ist, so läßt es sich leicht reduzieren und in übersättigtem Zustande herstellen. Auf diese Weise kann die Entwicklung des latenten Bildes vollzogen werden, weil an den Keimen des latenten Bildes die Ablagerung des Silbers aus der übersättigten Lösung stattfindet. Alle diese Umstände geben der Photographie der Silbersalze eine besonders bevorzugte Stellung gegenüber anderen Reproduktionsverfahren. Wir besitzen zwar auch andere Körper, z. B. manche organische Farbstoffe, die ebenfalls stark lichtempfindlich sind und ein latentes Bild ergeben, aber bisher ist es nicht gelungen, sie mit Hilfe irgendeiner Farbstoffreaktion zu entwickeln.

Zu wenig Aufmerksamkeit wird leider heutzutage einer Erscheinung gewidmet, nämlich der Möglichkeit, mit der AgCl-Gelatineemulsion Farbenphotographien herzustellen. Belichtet man eine Platte bis sie violett anläuft, legt dann irgendein farbiges, durchsichtiges Bild darauf und kopiert eine Zeitlang, so erhält man eine farbige Bildkopie, die man mit $CuSO_4$ fixieren kann. Die erhaltenen Farben entsprechen meist nicht den farbigen kolloiden Formen des Silbers. Nur diejenige Theorie des latenten Bildes kann als einwandfrei angesehen werden, die auch diese Erscheinung restlos erklären kann.

Auch in der Phosphoreszenz besitzt das Silber eine gewisse Bedeutung; es ergibt eine ultraviolette Phosphoreszenz.

Auf eine merkwürdige Tatsache sei hier noch hingewiesen, nämlich darauf, daß das Silber als photochemischer Katalysator nicht hervortritt. Jedenfalls sind in der Literatur keine Fälle bekannt, wo Silber seine katalytischen Eigenschaften hervortreten ließ.

Metallisches Silber.

Das metallische Silber existiert in einer Reihe verschieden gefärbter Formen. Außer der allbekannten zähen, metallglänzenden

Form kennen wir auch die schwarzgraue Form, die wir beim Entwickeln der photographischen Platten erhalten, ferner goldähnliche, kupferähnliche, rote, blaue, samtschwarze, braune usw. Über den Molekularzustand aller dieser Modifikationen ist uns noch nichts Sicheres bekannt.

Wir können sehr leicht Silber in kolloidalem Zustande erhalten; je nach der Herstellungsweise erhält man tiefrote, gelbe, blaue, braune Lösungen. Alle diese Formen besitzen die Eigenschaft, unter dem Lichteinflusse in bestimmter Reihenfolge ineinander überzugehen (Petersen, Wernicke, Wiener, Carea-Lea, Lottermoser, Blake, Henriot).

Belichtet man eine Silberspiegelplatte, so können die belichteten Stellen mit Wasserdampf (Hauch) oder Quecksilberdampf sichtbar gemacht werden. Auf diese Weise können wir auch photographische Lichtbilder (Hauchbilder) erhalten (Moser [1842], Watterhouse). Die Entwicklung kann auch mit dem Eisenentwickler vorgenommen werden. Bei langdauernder Belichtung wird das Bild auch dem Auge sichtbar. HNO_3, SO_2, H_2O befördern diesen Prozeß.

Wie die Versuche von Coehn und May gezeigt haben, tritt diese Erscheinung bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff gar nicht auf, so daß dieser Effekt ein gutes Reagenz auf die geringsten Spuren von O_2 ist.

Bei sehr langer Belichtung erhält man eine Umkehrung des Bildes, d. h. der Hg- (eventuell H_2O-) Dampf schlägt sich an unbelichteten Stellen nieder.

Wenn man eine Silbergelatineemulsion-Platte von der Glasseite belichtet und die Emulsion abwäscht, so kann man nach Reychler das Bild auf dem Glase physikalisch entwickeln.

Mit der Herstellung verschiedener Modifikationen des metallischen Ag durch Reduktion von $AgNO_3$ mit verschiedenen Entwicklern haben sich Liesegang, Lüppo-Cramer und V. Kohlschütter viel beschäftigt.

Es sei noch auf eine Eigenschaft des metallischen Silbers aufmerksam gemacht, nämlich auf seine Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen. Zuerst hatte Foucault festgestellt, daß Silber für ultraviolette Strahlen zwischen 316 bis 326 $m\mu$ durchlässig ist. Wood benutzte diese Eigenschaft des Silbers zur Herstellung von ultravioletten Filtern.

Mc Lennan, Smith und Wilhelm haben die Veränderung dieser Durchlässigkeit mit der Temperatur studiert und gefunden, daß mit tieferer Temperatur eine Verschiebung des Maximums und eine Verstärkung der Durchlässigkeit stattfindet, wie es aus der Tabelle 58 zu ersehen ist.

Tabelle 58.

Temperatur in C°	Max. Durchlässigkeit in mμ
+ 20°	324,3
— 182° (flüss. Luft)	321,2
— 251° (flüss. H_2)	320,0
— 269° (flüss. He)	319,8

Silbersuboxyd Ag_4O.

Bei der Reduktion mancher Silbersalze soll sich kein Oxyd des Silbers Ag_2O, sondern eine sauerstoffärmere Verbindung, nämlich Ag_4O, ein Suboxyd, bilden. Es soll ein schwarzes amorphes Pulver sein, das sehr unbeständig und in Ammoniak unlöslich ist. Seine Existenz ist aber nicht als sicher anzunehmen. Über seine photochemischen Eigenschaften ist uns auch nichts bekannt (Wöhler [1839], Guntz, Glaser, Lewis, Muthmann, von der Pfordten, Friedheim, H. Vogel, Pillitz). Weltzien will sogar Silberhydroxydul $Ag_4(OH)_2$ erhalten haben.

Silberoxyd Ag_2O.

Silberoxyd ist, wie bekannt, eine starke Base, die im Wasser löslich ist. Es stellt ein schwarzes, amorphes, samtartiges Pulver dar. Es tritt aber auch in zwei anderen Formen, braunen und violetten, auf. Im Lichte zersetzt es sich in Sauerstoff und eine sauerstoffärmere Verbindung, die mit HCl ein purpurfarbenes Photochlorid liefert. Am empfindlichsten ist die violette Form. Die Lösung des Silberoxyds ist auch lichtempfindlich und scheidet ein rötliches Pulver aus. (Link, Dulk, H. Vogel, Hunt.)

Die erste Angabe über Ag_2O rührt von Scheele (1777) her. Die Gegenwart von organischen Körpern scheint hier von Bedeutung zu sein. Nach Lemoine soll im luftleeren Raume die Zersetzung von Ag_2O minimal sein. Nach E. Höchst-Madsen soll Ag_2O auch in feuchtem Zustande sehr wenig empfindlich sein.

Silbersubsulfid Ag_4S.

Ob eine derartige Verbindung als chemisches Individuum existiert oder als eine Lösung von Silber im Schwefelsilber anzusehen ist, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Über die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindung ist uns auch nichts bekannt.

Schwefelsilber Ag_2S.

Schwefelsilber soll nach Lüppo-Cramer lichtbeständig sein, was sehr unwahrscheinlich ist.

Mit Alkalisulfiden bildet es rote kristallinische Doppelsalze von der Zusammensetzung $4\,Ag_2S \cdot K_2S \cdot 2\,H_2O$ und $3\,Ag_2S \cdot Na_2S \cdot 2\,H_2O$, die lichtempfindlich sind (Abegg).

Das Schwefelsilber erhält durch Belichten eine gesteigerte Leitfähigkeit, d. h., daß es photoaktiv ist (Bidwell, Mercadier und Chaperon).

Silberazid AgN_3.

Das Silberazid ist ein Salz der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und ist eine unbeständige und explosive Verbindung; es ist auch sehr lichtempfindlich und zerfällt im Lichte in metallisches Silber und Stickstoff nach der Gleichung:

$$2\,AgN_3 \longrightarrow 2\,Ag + 3\,N_2.$$

Das farbige Zersetzungsprodukt besteht aus metallischem Ag, gelöst in AgN_3. (Wöhler und Krupko.)

Dieses Salz ergibt auch ein latentes, entwickelbares Bild; mitunter ist es auch für rote Strahlen empfindlich (J. Bekk). Es wurden Versuche gemacht, dieses Salz zu den photographischen Verfahren der Lichtbilderreproduktion zu benutzen. In der Emulsion bildet sich bei sehr starker Belichtung N_2 und bei schwacher NH_3. (Arens und Eggert.)

Das Salz sieht meist violett gefärbt aus (was auf eine Verunreinigung schließen läßt) und geht im Lichte durch Grau in Schwarz über.

Es wäre von Interesse, die photochemischen Eigenschaften dieser Verbindung näher zu erforschen und mit denen der anderen lichtempfindlichen Silberverbindungen zu vergleichen. Zuerst muß der Streifen der photochemischen Absorption bei ganz „reinem" AgN_3 bestimmt werden (s. S. 198).

Da das Stickstoffatom seine Streifen der photochemischen Absorption im äußersten Ultraviolett besitzt, so müssen die photochemischen Eigenschaften des Silberatoms im sichtbaren und langwelligen ultravioletten Teile des Spektrums ungestört hervortreten.

Es ist zu vermuten, daß das nähere Studium dieser Lichtreaktion uns wertvolle Ergebnisse liefern würde.

In erster Linie wäre es interessant festzustellen, ob mit der Emulsion aus AgN_3 auch farbige Wiedergabe der Bilder, wie es mit den Halogensilbersalzen der Fall ist, zu erzielen ist (s. S. 437).

Silberhalogenide.

Allgemeines.

Der Beginn der normal starken Absorption [1]) wird gewöhnlich bei den Silbersalzen folgendermaßen angenommen (s. Tabelle 59).

[1]) Vogel-Lehmann, Handb. Photogr. I, i, S. 49 (1928).
Brooks u. Brice, Phys. Rev. **38**, 658 (1931).

Tabelle 59.

Silbersalz	Beginn der Absorption bei $m\mu$
AgN_3	320
AgCNS	340
$AgNO_3$	360
Ag_2SO_4	370
AgCl	390
AgBr	460
AgJ	480

Auch die Schwärzung soll damit beginnen. Die Absorption erstreckt sich bis tief ins Ultraviolett hinein und wächst ständig. Vergleicht man diese Absorption mit der der Alkalihalogene (s. Fig. 200), so fällt sofort der große Unterschied im Charakter der Absorption und ihrer Stärke auf, obgleich das Atomgewicht des Ag kleiner als das des

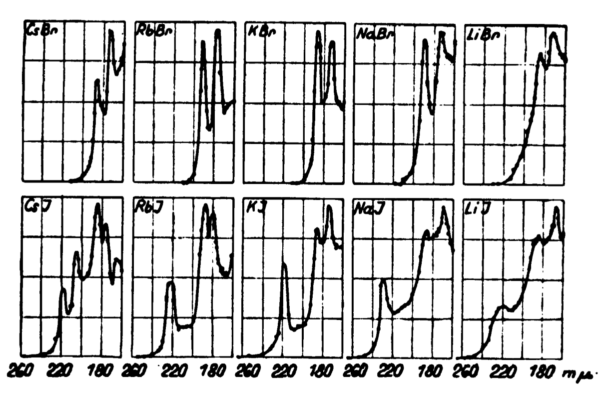


Fig. 200. Absorptionsspektren der Alkalihalogenide.

Cs ist. Das kann man nur darauf zurückführen, daß Silber ein Element mit 8-Valenzen von komplizierterer innerer Struktur ist. Demzufolge muß auch das photochemische Verhalten der Silberhalogene von dem der Alkalihalogene abweichen. Weiter unten werden wir genug Versuchsmaterial vorfinden, das diese Schlußfolgerung bestätigt. Die Deutung der Alkalihalogenspektren wurde von v. Hippel[1]) gegeben. Wenn man diese Verbindungen ähnlich dem KBr (S. 128) einer Nachprüfung bei großen Schichtdicken und nach sehr empfindlichen Methoden unterwirft, so wird man ebenfalls eine Ausdehnung des Absorptionsstreifens möglich bis ins Ultrarot erhalten.

[1]) A. v. Hippel, Zeit. Phys. **93**, 86 (1934).

Fredenhagen und Wellmann [1]) haben die Partial-Dampfdrucke von Ag bei Silberhalogeniden und metallischem Ag berechnet:

AgCl	$= 10^{-38,6}$ Atm.	AgF	$= 10^{-46,3}$ Atm.
AgBr	$= 10^{-39,4}$ „	Ag met	$= 10^{-44,2}$ „
AgJ	$= 10^{-34,9}$ „		

Da der Sättigungsdruck von reinem Silber kleiner ist als bei AgCl, AgBr, AgJ, so muß immer eine Kondensation zu metallischem Silber stattfinden, falls die Silberhalogenide-Dampfphase in Berührung mit dem Metallsilberkeim kommt. Auf Grund dieser Daten wollen sie Selbstverschleierung der Platten, Wirkung der Temperaturerhöhung, Solarisation, Schwellenwert, Sensibilisierung durch Farbstoffe usw. erklären. Wenn diese Daten wirklich den wahren Werten entsprechen, so könnte man schon manche Erscheinungen bei bindemittelfreien Platten erklären. Da aber die Gelatine als ein sehr komplizierter und variabler Faktor bei den gewöhnlichen Platten noch dazu kommt, so werden diese Prozesse vorwiegend durch die Gelatine reguliert. Auf das Vorhandensein von Schwefel in der Gelatine und die Bildung von Silbersulfid, dessen Dampfdruck nicht berechnet wurde, wird überhaupt keine Rücksicht genommen. Wie wir aber weiter unten sehen werden, spielt gerade dieser Faktor bei den photochemischen Erscheinungen an Halogensilber eine ausschlaggebende Rolle.

Savostjanova hat die Lichtabsorption von reinen zitronengelben oder durch Vorbelichten mit sichtbarem oder Röntgenlicht smaragdgrün gewordenen Kristallen oder Schmelzen von AgBr gemessen. Im ersten Falle beginnt die Absorption im Blauviolett und erstreckt sich bis ins Ultraviolett, und im zweiten Falle erhält man eine Absorption in Rot und Ultrarot (fast bis 2000 mμ). Das Maximum liegt bei 610 mμ. Diese Absorption scheint der des blauen Steinsalzes zu entsprechen, die ebenfalls durch vorheriges Vorbelichten erhalten wird. Diese Absorption wird als die des »latenten Bildes« bezeichnet. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe. Auch Belichten mit Wärmestrahlen und rotem Licht löscht das latente Bild aus.

Bei der Besprechung der photochemischen Eigenschaften der Silberhalogenide ist noch zu erwähnen, daß das Silber eigentlich zu der 8. Gruppe des periodischen Systems der Elemente gehört, d. h. mit 8 Valenzen versehen ist. Von diesen 8 Valenzen tritt besonders kräftig nur eine hervor, was auf eine eigenartige Konfiguration zurückzuführen ist; ihre Existenz wird aber durch die Fähigkeit der Bildung der schwer löslichen, d. h. polymerisierten Halogenide $(AgX)_n$ offenbart. Es wird

[1]) K. Fredenhagen u. M. Wellmann, Zeit. phys. Ch., Festband (1931), S. 135.

angenommen, daß n = 8 ist. Aus diesem Grunde weichen auch die photochemischen Eigenschaften der Silberhalogenide von denen der Halogenide der einwertigen Alkalimetalle ein wenig ab. In erster Linie ist das Aussehen der Absorptionsspektra verschieden. In der Fig. 200 S. 441 sind die Spektren der Alkalihalogenide von Li bis Cs nach Hilsch und Pohl wiedergegeben. Obwohl die Atomgewichte von 7 bei Li bis 133 bei Cs variieren, ändert sich das Aussehen der Spektra gar nicht. Alle besitzen scharfe Maxima und Minima; die Spektren verschieben sich mit dem wachsenden Atomgewicht in der Richtung zu den längeren Wellen, und die Grenze rückt nach 260 $m\mu$. Anders ist es bei den Silberhalogeniden, obwohl das Atomgewicht des Ag kleiner als das des Cs ist. Ihr Spektrum besitzt keine Maxima und Minima, sondern die Absorptionskurve fällt regelmäßig zu dem sichtbaren Teile hin ab. Sie bilden auch Subhaloide von der Form Ag_2X, was die Alkalihalogenide nicht können.

Es ist außerdem nicht ausgeschlossen, daß auch noch verschiedene Photohalogenide von der Form $Ag_mX_n = Ag_nX_{n-m} + X_m$ existieren (s. u.). Aus allen diesen Gründen fällt es schwer, die geläufige Anschauung zu akzeptieren, daß das latente Bild, ganz ähnlich dem bei den Alkalihalogeniden, nur aus den Keimen des reinen metallischen Ag besteht.

Hilsch und Pohl, Z. Ph. **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1929); **64**, 606 (1930); *68*, 727 (1931).
Savostjanova, Nature **126**, S. 399 (1930).
R. Pohl, Naturw. **21**, 261 (1933).

Silbersubfluorid Ag_2F.

Von den Silberverbindungen der Ag_4O-Stufe ist Silbersubfluorid die einzige kristallisierte und am besten charakterisierte Verbindung; es besitzt eine bronzene Farbe (Guntz). Über seine photochemischen Eigenschaften ist näheres nicht bekannt. In neuerer Zeit (1914) wurde von L. Wöhler durch verbesserte Darstellungsweise nochmals das Subfluorid dargestellt, und damit sind alle Einwände gegen seine Existenz aufgehoben. Sachs und Vanino bestreiten noch diese Angaben und behaupten, daß es sich hier um ein Gemenge von Ag_2O, AgF und Ag handelt. Hettich hat auf elektrochemischem Wege gelbe glänzende Kristalle von Ag_2F erhalten, die im Wasser unter Bildung von metallischem Ag zerfallen. Brody und Millner, C. del Fresno, Eisenreid und Hettich entwickeln ihre Anschauungen über die Struktur von Ag_2F. Nach Wöhler soll reines, trockenes Ag_2F lichtunempfindlich sein, nach Scholder und Traulsen werden die Kristalle nach monatelanger Belichtung grau-schwarz.

Silberfluorid AgF.

Das Silberfluorid AgF ist im Gegensatze zu allen anderen Haloidsalzen ein sehr leicht lösliches Salz. Im trockenen Zustande soll es lichtbeständig sein; feucht wird es am Lichte unlöslich; scheinbar bildet sich ein basisches Salz $Ag_2F(OH)$. Es sind noch folgende Verbindungen bekannt: $AgF \cdot H_2O$ (Fremy, Marignac); $AgF \cdot 2\,H_2O$, $AgF \cdot HF$ und $AgF \cdot 3\,HF$ (Gore, Guntz).

Es ist zu vermuten, daß alle eben erwähnten Verbindungen farblos sind, und daß die hervortretenden Farbennuancen von Gelb bis Gelblich-braun den Beimengungen der Zersetzungsprodukte, die möglicherweise durch die Lichteinwirkung entstehen, zuzuschreiben sind. Das von Ruff dargestellte AgF_2 wurde photochemisch noch nicht untersucht.

Silberzyanid AgCN.

Silberzyanid soll in ganz reinem Zustande beim Überschuß von KCN lichtbeständig sein; dagegen schwärzt sich im Lichte das Komplexsalz $KAg(CN)_2$ (Abegg-Handb.).

Eine Silbercyanidgelatineemulsion schwärzt sich im Lichte und ergibt entwickelbare Bilder (Lüppo-Cramer).

Silberrhodanid AgCNS.

Grotthuss war der erste, der die schwache Lichtempfindlichkeit des AgCNS (1818) konstatierte. Kropf findet, daß die maximale Empfindlichkeit bei 390—410 mμ liegt. Die Emulsionen sind nach Lüppo-Cramer ebenfalls wenig empfindlich. Bei starker Belichtung erhält man schwache violette Färbung der Substanz. Über die photochemischen Eigenschaften von Rhodan vgl. S. 552.

Azetylensilber.

Die löslichen Silbersalze bilden mit Azetylen einen weißkäsigen, schwer löslichen Niederschlag von Ag_2C_2, der seinen Eigenschaften nach den Silberhalogenen weitgehend ähnlich ist. Auch photochemisch verhält es sich ihnen ähnlich. Diese Ähnlichkeit will Bär dadurch erklären, daß die Radikale von Cyan—C≡N, von Äthinyl—C≡CH und von Halogenen eine ähnliche Elektronenkonfiguration besitzen. Azetylen besitzt im Wasser auch Säureeigenschaften, die nur schwächer ausgeprägt sind als bei HCN. Diese Verbindung bildet eine Reihe von explosiven und lichtempfindlichen Doppelsalzen: $Ag_2C_2 \cdot AgCl$ (weiß), $2\,Ag_2C_2 \cdot AgCl$ (gelb), $Ag_2C_2 \cdot AgJ$ (grün), $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$ (weiß) usw. In Gelatineemulsion soll sie sich unter Bildung von C zersetzen (Arens und Eggert).

Silbersubchlorid.

Bei der Belichtung von AgCl bildet sich ein chlorärmeres Produkt, welches violettschwarz gefärbt und gegenüber dem zerstörenden Einfluß verschiedener Agenzien sehr beständig ist. Die Salpetersäure (sogar konzentrierte) zerstört dieses Produkt nicht. Das Silberchlorid existiert in einer Reihe von Modifikationen, deren Molekularzustand uns noch nicht bekannt ist. Deshalb können wir es im allgemeinen gleich Ag_nCl_n annehmen. Die im Lichte entstandenen Subchloride werden dann die Zusammensetzung Ag_nCl_{n-x} besitzen. Viele Forscher haben sich die Aufgabe gestellt, die Zusammensetzung dieser Subhaloide zu bestimmen, aber eine endgültige Lösung dieser Frage ist bisher leider noch niemandem gelungen. Bei starker und langdauernder Lichtwirkung sind die Chlorverluste am größten, und die Zusammensetzung der Produkte nähert sich der Formel Ag_2Cl; gewöhnlich erhält man aber chlorreichere Verbindungen.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, diese Subchloride synthetisch darzustellen. Fügt man den kolloidalen Silberlösungen Chlor hinzu, so erhält man, je nach der zugeführten Chlormenge, verschieden gefärbte Produkte; je mehr Chlor zugesetzt wird, desto farbiger erscheinen sie, und bei sehr großen Chlorkonzentrationen geht die Farbe in Lila oder Rosa-weiß über, und schließlich erhält man weißes AgCl.

Carea-Lea, der sie zuerst herstellte, nennt diese Produkte »Photochloride«. Diese Verbindungen sind lichtempfindlich. Sie besitzen die sehr merkwürdige und charakteristische Eigenschaft, bei Belichtung durch farbiges Licht die Farben wiederzugeben. Wir erhalten auf diese Weise die sogenannten »Photochromien«. Die Färbungen sind ziemlich beständig und gehen bei Belichtung mit weißem Lichte schließlich in Dunkelviolett über. Dieselbe Eigenschaft besitzen auch die Chlorsilberplatten. Werden diese erst mit weißem Lichte, bis sie violett anlaufen, vorbelichtet und wirft man dann auf die Platten ein Spektrum, so erhält man dessen farbige Wiedergabe. Diese Erscheinung wurde zuerst von Seebeck entdeckt.

Man kann die Photochloride auch durch Einwirkung des Eisenchlorids oder Kupferchlorids auf metallisches Silber herstellen. Guntz hat das schwarzviolette Silbersubchlorid durch Chlorieren des gelben Silbersubfluorids hergestellt.

Beutel und Kutzelnigg haben durch Bearbeitung einer Ag-Metallfläche mit $FeCl_3$ dünne Häute von rosa-flieder Farbe erhalten. Im Lichte erfolgen je nach Stärke und Dauer der Belichtung Farbveränderungen unter Gewichtsabnahme bis 13%, was etwa der Zusammensetzung von Ag_2Cl entsprechen würde. NH_3 und $Na_2S_2O_3$ lösen diese Häute auf, was nicht möglich wäre, falls sie aus metal-

lischem, kolloidalem Silber beständen. Salpetersäure löst umgekehrt die Metallunterlage auf und läßt die Häute unverändert.

Diese Versuche sprechen stark für die Existenz der Photohaloide, die bei der Belichtung des AgCl nach der Ostwaldschen Stufenregel sich sukzessiv bilden müssen. Zur Demonstration der Ostwaldschen Stufenregel kann das bekannte Experiment mit $KJ + HgCl_2$ dienen, wo sukzessiv gelbe, weiße und rote Formen von HgJ_2 entstehen.

Mit der Herstellung von Photochloriden haben sich weiter folgende Forscher erfolgreich beschäftigt: Carea-Lea, Guntz, Günther, Staats, Wetzlar, Vogel, Becquerel und andere.

Eine andere Reihe von Forschern, wie Guthrie, Draper, Lüppo-Cramer, Newbury, Hitchcock, Sichling, Reinders, Heyer u. a. sind wiederum der Meinung, daß die Zersetzung im Lichte bis zur Bildung von metallischem Silber vor sich geht, und daß die Photochloride nur feste Lösungen von variablen Konzentrationen von kolloidalem Ag in AgCl darstellen. Auf Grund ihrer Anschauung können sie aber z. B. die Unlöslichkeit in konzentrierter HNO_3, die Farbenwiedergabe und eine Reihe anderer Erscheinungen nicht ganz befriedigend erklären.

Diese Tatsachen scheinen trotz des Mangels an eindeutigem Versuchsmaterial darauf hinzudeuten, daß die Photochloride als chemische Individuen doch existieren.

Manche Forscher wie K. Schaum und besonders Trivelli nehmen sogar die Existenz einer Reihe von farbigen Photochloriden von der Zusammensetzung: Ag_8Cl_7, Ag_8Cl_6, Ag_8Cl_5, Ag_8Cl_4 an. Einige Jahre später haben Feick und Schaum durch Messung der Dielektrizitätskonstanten zu beweisen versucht, daß der Zerfall von AgCl nur bis zum metallischen Ag vor sich geht.

Nach Versuchen von Luther, Baur, Günther werden bei Chlorierung und Bromierung von Silber die ersten 50 Mol-Prozent Cl_2 bzw. Br_2 rasch, die weiteren schwer aufgenommen. Es tritt somit eine auffallende Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Silberchlorid AgCl.

Allgemeines.

Bei mäßigen Temperaturen wirkt ganz trocknes Chlor im Licht auf metallisches Silber nicht ein, sondern nur, wenn es feucht ist. Diese Reaktion wird durch das Licht, ähnlich wie bei der Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff, stark beschleunigt. Dabei erhalten wir auch hier eine Induktionsperiode. Das Licht wirkt wiederum zersetzend auf das Chlorsilber, indem es dasselbe schwärzt und ein Subchlorid bildet. Nach Stas existiert AgCl in mehreren Modifikationen: 1. Hornsilber, körnig-schuppig oder kristallinisch geschmolzen; 2. käsig-

flockig; 3. pulverig beim Ausfällen aus sehr verdünnten Lösungen; 4. als gallertartiges Produkt, welches durchsichtig ist und beim Erwärmen in das gewöhnliche AgCl übergeht. Diese Formen besitzen verschiedene Lichtempfindlichkeit (vgl. S. 295). Ob diese Verschiedenheit auf den verschiedenen Molekularzustand oder auf die variable Korngröße und die sie begleitende Verschiedenheit der Oberfläche der Körnchen zurückzuführen ist, ist bisher noch nicht untersucht worden.

Geschichtliches.

Die Priorität der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit von AgCl kommt dem Turiner Prof. d. Phys. G. B. Beccarius zu (1757). Unabhängig von J. Schulze hat er auch die Schattenphotographie erfunden. Alle Forscher bis zum heutigen Tage konnten diese Entdeckung von Beccarius nur bestätigen. Ganz alleinstehend ist die Behauptung Weigerts geblieben, daß AgCl „lichtunempfindlich" sei, eine Behauptung, die wohl einer weiteren Nachprüfung nicht wert ist. Die weiteren Angaben über die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers rühren von Scheele (1777), Davy, Wedgwood her. Senebier (1782) gibt an, daß sich AgCl im Licht, in der Hitze, feucht, trocken und im Vakuum zersetzt. Die Farbe des Zersetzungsproduktes ist nach Scheele violett, nach H. Vogel bräunlich. In einer Wasserstoffatmosphäre scheidet sich Ag ab, und es bildet sich HCl (Jouniaux).

Geschmolzenes AgCl zersetzt sich auch im Lichte (Fischer, Proust). Nach Scheele liegt das Maximum der Empfindlichkeit im violetten Teile. Senebier machte dabei die wichtige Beobachtung, daß die Nuance des im Lichte veränderten AgCl von der Farbe des einwirkenden Lichtes abhängig ist. Seebeck entdeckte später die Farbenwiedergabe von vorbelichtetem AgCl und stellte Farbenphotographien her.

Arrhenius zeigte durch seine Versuche, daß Chlorsilber im Lichte eine umkehrbare Erhöhung seiner elektrischen Leitfähigkeit erleidet. Dies erklärte er dadurch, daß durch die elektromagnetische Resonanz die Ionenbewegung erhöht wird. W. Scholl konstatierte auch bei Jodsilber eine starke Vergrößerung der Leitfähigkeit und nahm an, daß dabei freie Elektronen sich bilden. J. Joly nahm an, daß diese freien Elektronen auf das Silberhaloid einwirken und auf diese Weise das latente Bild hervorrufen.

Weiter haben sich mit diesem Problem Coblentz, Toy, Case, Kirilloff, Sheppard, Trivelli, Vanselow beschäftigt. Die Maxima der Leitfähigkeit fallen ungefähr mit den Maxima der Lichtempfindlichkeit zusammen.

Der Einfluß der Feuchtigkeit.

V. Meyer behauptet, daß das AgCl sich in der Weißglut nicht zersetzt. Die Lichtempfindlichkeit soll schon von 220^0 an verschwinden (J. Acworth, E. Wiedemann, Abney). Dagegen erfolgt die

Schwärzung unter Alkohol, Äther, HNO_3, HCl, Essigsäure, verdünnter H_2SO_4, verschiedenen Ölen (Link, Wetzlar, H. Vogel). AgCl, auf Papier aufgetragen und im ganz trocknen Zustande, ist gegen Licht fast unempfindlich (Spiller). Spuren von Feuchtigkeit beschleunigen alle Silberzersetzungen enorm (Link, Fischer). Die Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes in der Atmosphäre sind auf die Lichtempfindlichkeit ohne Wirkung (Bunsen-Roscoe). Nach Baker soll völlig trockenes AgCl auch bei gewöhnlicher Temperatur unempfindlich, nach H. Vogel (1863) soll es dagegen etwas empfindlich sein. Da Baker den höchsten Grad der Trocknung erreicht hatte, so ist seinen Beobachtungen ein besonderer Wert beizumessen. Die Chlor-, (event. Brom-)Silbergelatineplatten, auch ganz trockne, verändern ihre Lichtempfindlichkeit fast gar nicht, weil in der Gelatine genügend Feuchtigkeit festgehalten wird.

Nach Carca-Lea soll die Feuchtigkeit sich sehr hartnäckig an AgCl festhalten, und erst beim Schmelzen verschwindet sie.

Die ersten Versuche über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Clorsilberzersetzung rühren von Joh. Senebier (1782) her. Berthollet (1786) beobachtete die Ausscheidung von O_2 bei der Belichtung von AgCl unter Wasser, wobei kein metallisches Ag sich bildet.

Saussure hat die freiwerdende O_2-Menge gemessen und ihre Abhängigkeit von der Lichtintensität bestimmt; er kam auf den Gedanken eines photochemischen Photometers (1790).

Der innere Mechanismus der AgCl-Zersetzung.

Link, Fischer, H. Vogel fanden, daß in Gegenwart von überschüssigem Cl_2, Perchloriden, rauchender H_2SO_4 und HNO_3 die Schwärzung im Lichte aufgehoben wird. Ähnliches berichtet auch Morren (1876), indem er sagt, daß AgCl im »Chlorwasser«, solange freies Chlor zugegen ist, nicht geschwärzt wird. Die Färbung wird weiter durch $HgCl_2$, HgCl (H. Rose), Hg_2NO_3 (Fields), $Fe_2(SO_4)_3$ (H. Vogel) verhindert. Eine sehr wichtige Beobachtung machte Tommasi (1879); er fand, daß AgCl in zugeschmolzenen Röhren sich schwärzt und dabei freies Chlor entwickelt; im Dunkeln verschwindet das »Chlor« und mit ihm auch die »Schwärzung« — es bildet sich wieder das »weiße AgCl«. Dieser Befund von Tommasi beweist uns, daß die AgCl-Zersetzung im Lichte ein photochemisches Gleichgewicht darstellt. Die Versuche von Guntz haben eine weitere Bestätigung dafür gebracht; dieser Forscher zeigt, daß, je intensiver das einwirkende Licht ist, desto größere Chlorkonzentration sich bildet und umgekehrt. Wir haben somit im geschlossenen Raume, wo kein Entweichen von Chlor stattfinden kann, einen umkehrbaren Vorgang:

$$(AgCl)_n \leftrightarrows Ag_nCl_{n-m} + Cl_m .$$

Dasselbe findet auch Luther bei AgCl-Zersetzung in Chlorwasser.

Die Bildung von freiem Chlor kann man auf die Weise zeigen, daß man über dem AgCl-Pulver, das sich am Boden eines Kölbchens befindet, einen mit KJ-Stärke-Kleister getränkten Papierstreifen aufhängt. Beim Belichten wird er blau-braun, weil das frei werdende Chlor Jod aus dem KJ frei macht.

Morren und Schultz-Sellack haben schon früher die Meinung vertreten, daß es sich hier, ähnlich wie bei $CaCO_3$, um ein Dissoziationsgleichgewicht handle.

Wird dem Chlor die Möglichkeit gegeben zu entweichen oder sich zu lösen, oder sich mit anderen Körpern zu verbinden, so schreitet die Schwärzung irreversibel weiter fort und bleibt auch im Dunkeln bestehen (Heinrich, Fischer, Wetzlar, Wittstein, Hunt, H. Vogel, Hitchcock, Cordier, A. Vogel). Erfolgt die Zersetzung in der Wasserstoffatmosphäre, so erhält man auch eine Schwärzung und Bildung von HCl, wobei die Reaktion auch in geschlossenen Röhren einseitig verläuft, weil das HCl-Gas auf die Zersetzungsprodukte keine Wirkung ausübt (Jouniaux).

Erfolgt die Zersetzung von AgCl unter Wasser, so erhalten wir außer Cl noch HCl und HClO als Nebenprodukte der Einwirkung von Cl auf Wasser (Richardson, Meldola).

Nach Hodgkinson soll sich Ozon und nach Sonstadt Wasserstoffperoyxd H_2O_2 dabei bilden. Das Reaktionsschema nach Sonstadt ist das folgende:

$$6\,AgCl + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Ag_2Cl + 4\,HCl + 2\,H_2O_2 + 2\,Ag \rightarrow$$
$$2\,Ag_2Cl + 2\,AgCl + 2\,H_2O + H_2O_2 + 2\,HCl.$$

Da Chlor weiter in Reaktion tritt, so wird das Gleichgewicht gestört, und der Vorgang verläuft einseitig.

Zusatz von Salzchloriden wirkt auf die AgCl-Zersetzung hemmend. Luggin will diese Erscheinung durch osmotische Gegenwirkung beim Gleichgewichte erklären.

Scheele (1777) fand, daß die Schwärzung des AgCl im Lichte von dem Freiwerden von Cl_2 begleitet ist, und daß das entstandene dunkle Produkt sich in Ammoniak nicht auflöst. Somit war er der erste, der Ammoniak als Fixiermittel entdeckt hat. Aber dieser wichtige Befund blieb ohne jede Folge für die weitere Entwicklung dieser Frage.

Manche Forscher, wie Bibra, Meldola, Hunt, Sahler, Baker, Richardson, Hodgkinson, waren der Meinung, daß sich keine Subchloride, sondern Oxychloride bilden. Andere vertraten dagegen die Ansicht, daß sich das metallische Silber in kolloidaler Form ausscheidet und mit AgCl gefärbte lichtempfindliche feste Lösungen bildet.

Aber schon Berthollet hat zuerst angegeben, daß hier keine Reduktion bis zum metallischen Silber vor sich geht. Carea-Lea

beweist, daß die Schwärzung auch in Abwesenheit von Sauerstoff entsteht, daß das Zersetzungsprodukt sich in HNO_3 dagegen nicht auflöst und somit kein metallisches Silber sein kann. Ähnliche Beweise wurden auch von anderen Forschern, wie Tommasi, Spiller, Riche, Fischer, Wetzlar, H. Vogel, Volmer, gegeben.

Anfangs war man der Meinung, daß das Subchlorid die einfache Zusammensetzung Ag_2Cl habe, und dementsprechend muß das Gleichgewicht nach Guntz, Luther und Baur folgendermaßen geschrieben werden:

$$2\,AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + Cl.$$

Das Auftreten der verschieden gefärbten Photochloride wurde auf die Weise erklärt, daß das Ag_2Cl mit AgCl verschiedene feste Lösungen bildet. Manche Forscher, wie Lorenz, Hiege, Noddack, Weigert, Hartung, Svedberg, Zsigmondy, Sichling und Reinders und besonders Lüppo-Cramer vertreten die Ansicht, daß die verschieden gefärbten Photochloride nichts anderes darstellen als feste Lösungen von kolloidalem Silber in AgCl in verschiedenen Verhältnissen.

Demgegenüber sind andre Forscher der Ansicht, daß mehrere Photochloride existieren, und daß die allgemeine Formel für diese Ag_nCl_{n-x} geschrieben werden muß. Schaum nimmt an, daß $n = 4$ ist, dagegen schreibt Trivelli die Formel für Silberchlorid $(AgCl)_8$, dementsprechend sollen nach ihm folgende Subchloride existieren

Ag_8Cl_8, Ag_8Cl_7 (grün), Ag_8Cl_6 (blau), Ag_8Cl_5 (rot), Ag_8Cl_4 (gelb).

Auf Grund dieser Theorie kann man verschiedene Erscheinungen, wie die Farbwiedergabe, Solarisation usw. gut erklären.

Das frei werdende Halogen wirkt im Lichte auch auf das organische Bindemittel, besonders auf Gelatine, ein und scheidet somit aus dem Reaktionsverlauf aus. Dieser Umstand kann auch auf den Mechanismus der Reaktion einen Einfluß ausüben (Abegg-Immerwahr).

In der letzten Zeit hat eine Reihe von Forschern nach verschiedenen Methoden die freie Abspaltung der Halogene näher studiert und dabei manche interessante Befunde erhalten (Fajans, Frankenburger, Steiner, Hartung, Miescher, Lichte usw.). Lorenz und Hiege haben eine Bildung von Metallnebel bei Belichtung durchsichtiger Kristalle von AgCl (auch AgBr) beobachtet. Koch und Schrader haben die Zersetzung der zwischen Kondensatoren schwebenden AgCl- und AgBr-Partikelchen bei seitlicher Belichtung studiert.

R. Schwarz und Mitarbeiter haben mit bindemittelfreien Platten von AgCl gearbeitet und den Reaktionsverlauf nach der Abspaltung von Cl_2 verfolgt. Die Empfindlichkeit hat sich als eine periodische

Funktion des Alters ergeben (vgl. S. 295). Weiter ist sie vom Feuchtigkeitsgrad und von der Art der Herstellung sowie von der Gegenwart verschiedener Fremdkörper, wie Pb, Ca, Tl, Ba usw. abhängig. Mit Ferrozyaniden bildet das AgCl das lichtempfindliche Komplexsalz $KAg_3Fe(CN)_6$ (Bonion). Das Komplexsalz $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$ zersetzt sich im Wellenintervalle von 214 bis 202 $m\mu$ (Kuhn).

Einfluß der Fremdstoffe.

Eine Reihe von Stoffen vergrößert die Lichtempfindlichkeit von Silberchlorid bedeutend. Diese beschleunigend wirkenden Stoffe können in zwei Klassen geteilt werden: in die Sensisatoren und Sensibilisatoren. Die ersteren ändern allgemein die Geschwindigkeit für alle Wellenlängen in gleicher Weise und sind somit nach unserer Bezeichnung chemische Katalysatoren, die anderen verschieben umgekehrt die Lichtempfindlichkeitszone im Absorptionsspektrum und sind somit Lichtkatalysatoren.

In die erste Klasse können folgende Körper eingereiht werden: Silbernitrat $AgNO_3$, Zinnchlorür $SnCl_2$, Alkalien, Blutlaugensalze, Gelatine, Tannin, Pyrogallol, Hydrochinon, Brechweinstein, Ammoniak, Nitrite, Sulfite, Arsenite, Silberzitrat, -tartrat, Feuchtigkeit usw., alle die Stoffe, die Chlor zu absorbieren imstande sind. Dadurch wird das Gleichgewicht $2\,AgCl = Ag_2Cl + Cl$ gestört und die weitere Zersetzung von AgCl erleichtert. Aber außer dieser Chlor entziehenden Rolle können diese Körper noch eine spezifische katalytische Wirkung ausüben. Gelatine wirkt z. B. noch als Medium. Der stärkste positive Katalysator ist die Feuchtigkeit (Wasserdampf). Das Chlorsilber besitzt die Eigenschaft, außer Wasser noch Spuren von anderen Körpern, wie $FeCl_3$, $CoCl_2$, $HgCl_2$ u. a., hartnäckig festzuhalten. Diese Körper wirken auch stark katalytisch und üben außerdem noch einen Einfluß auf die Farbnuancen der Schwärzung aus. Irgend etwas Bestimmtes über den inneren Mechanismus dieser katalytischen Einwirkungen können wir heutzutage noch nicht sagen. Wir können nur das Reaktionsschema, nach dem vermutlich die Reaktionen verlaufen, in manchen Fällen andeuten: So kann z. B. für die $AgNO_3$-Wirkung folgendes Schema aufgestellt werden:

$$(1) \qquad 4\,AgCl = 2\,Ag_2Cl + Cl_2,$$

$$(2) \qquad 2\,AgNO_3 + Cl_2 + H_2O = 2\,AgCl + 2\,HNO_3 + O.$$

Durch die Bildung von HNO_3 und O_2 können noch verschiedene andere Komplikationen herbeigeführt werden. Beim Zusatz von Kaliumnitrit können wir den Reaktionsverlauf folgendermaßen deuten:

$$4\,AgCl + KNO_2 + H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,HCl + KNO_3;$$

es kann sich auch teilweise $AgNO_2$ bilden, das eine andere Empfindlichkeit besitzen kann.

Gehen wir jetzt zu der zweiten Klasse der Katalysatoren — der Sensibilisatoren oder reinen Lichtkatalysatoren über. Hierher gehört eine Reihe von Farbstoffen, wie Eosin, Rhodamin, Zyanin, Isozyanin, Pinozyanol, Pinaverdol usw. Silberchlorid absorbiert das Licht von Blau bis in das äußerste Ultraviolett hinein; sogar gegen die Röntgenstrahlen ist es empfindlich. Dagegen ist es gegen grünes, gelbes, orangenes und rotes Licht unempfindlich. Fügt man zu Silberchlorid winzige Mengen eines von den angegebenen Farbstoffen, z. B. Eosin, hinzu, so wird das Silber auch gegen Grün empfindlich, weil die grünen Strahlen von Eosin absorbiert werden. Nimmt man Zyanin, das im Orangelicht absorbiert, so wird auch das Silber für Orange lichtempfindlich. Durch Zusatz von diesen Farbstoffen verbreiten sich die lichtempfindlichen Zonen, ohne auf die früheren Lichtempfindlichkeitsgrenzen irgendeinen Einfluß auszuüben. Durch Vermischen mehrerer Farbstoffe miteinander können wir Silber gegen das ganze sichtbare Spektrum empfindlich machen. Heutzutage besitzt man Farbstoffe, die das Silbersalz auch gegen ultrarote Strahlen empfindlich machen. Das Chlorsilber besitzt die Eigenschaft, diese Farbstoffe hartnäckig festzuhalten, so daß sie durch das Wasser sehr schwer, mitunter auch gar nicht ausgewaschen werden.

Man kann für diese Erscheinung, die von Vogel (1873) entdeckt und von Eder, Valenta u. a. weiter ausgearbeitet wurde, verschiedene Erklärungen geben. Man kann annehmen, daß die Farbstoffe mit Silber in Verbindung treten und gefärbte Salze bilden. Dann gesellt sich zu den zwei früheren, photochemisch aktiven Komponenten (Silber und Chlor) noch die lichtempfindliche Farbstoffmolekel, welche eine oder mehrere, einfache oder komplizierte, aktive Komponenten besitzt. Dadurch wird die lichtempfindliche Zone noch verbreitert.

Es kann aber auch so sein, daß die Farbstoffe einfach als reine Kontaktlichtkatalysatoren, ähnlich dem Chlor bei der Ozonzersetzung, wirken; dann muß das von ihnen absorbierte Licht auch auf das Silber einwirken.

Nach Stark kann die Übertragung der Lichtempfindlichkeit durch die Fluoreszenz dieser Farbstoffe verursacht werden. Man kann die Fluoreszenz mancher Körper auch dazu benutzen, um die Platte auch gegen das äußerste Ultraviolett, das von der Gelatine absorbiert wird, empfindlich zu machen. Taucht man z. B. die photographische Platte in eine alkoholische Natriumsalycilatlösung ein, so bedeckt sie sich nach dem Austrocknen mit einer dünnen Schicht des Salzes, das, durch das äußerste Ultraviolett angeregt, stark blau fluoresziert und dadurch auf die Platte einwirkt. Die Farbstoffe, die einen photoelektrischen Effekt ergeben, können durch die losgetrennten Elektronen auf das Silber einwirken. Manche Farbstoffe, wie Methylenblau u. a.,

erhalten durch die geringsten Lichteinwirkungen reduzierende Eigenschaften, wodurch das Silbersalz zu metallischem Silber reduziert wird, es entstehen auf diese Weise die Silberkeime, die weiter entwickelt werden können. Es ist schwer im voraus zu entscheiden, welche von diesen Möglichkeiten in jedem einzelnen Falle eintritt. Das muß durch spezielle Versuche bestimmt werden. Auf manche Farbstoffe ist die erste, bei den anderen die zweite, dritte oder vierte anwendbar. Es sind auch Fälle denkbar, wo für einen Farbstoff zwei oder sogar alle drei Möglichkeiten zutreffen. Es ist das ein sehr interessantes Gebiet, das für die praktische Photographie von großer Wichtigkeit ist. Die bisherigen Untersuchungen in dieser Richtung sind fast ausschließlich qualitativen Charakters, und eine weitere systematische und quantitative Erforschung ist sehr erwünscht.

Silbersubbromid Ag_2Br.

In analoger Weise wie das Subchlorid erhält man auch das Subbromid als ein bräunlichviolettes Pulver. Es soll nach Carea-Lea mit dem AgBr auch feste homogene Mischungen, die sog. Photobromide, die auch lichtempfindlich sind, bilden. Im allgemeinen ist ihr Verhalten dem der Subchloride sehr ähnlich (Baur, Günther, Luther, Meldola, Lüppo-Cramer, Heyer).

Silberoxybromid.

Wird fein verteiltes Silber in eine Lösung von KBr in Benzochinon gebracht, so fällt ein Niederschlag von Oxybromid $Ag_5Br_7Ag_2O$ aus, das im Lichte hellbraun wird. Es ist in H_2O und in HNO_3 unlöslich, in NH_4OH schlecht und in $Na_2S_2O_3$ gut löslich. Ähnlich erhält man auch ein Oxyjodid (Seyewetz).

Silberbromid AgBr.

Man kann AgBr durch Fällungsreaktionen wie auch durch direkte Einwirkung von Brom auf Silber erhalten. Im letzten Falle wird diese Reaktion durch Licht nicht begünstigt (Cordier). Im Lichte färbt es sich unter Bildung der Photobromide violett. In geschmolzenen Röhren kann freies Brom nachgewiesen werden. Diese Reaktion stellt auch ein photochemisches Gleichgewicht dar (Luther, Tommasi). Von allen Silbersalzen ist Bromsilber das „lichtempfindlichste", und aus diesem Grunde ist es für die Photographie von großer Bedeutung. Bromsilber erscheint nach Stas in sechs Formen: gelb, kristallinisch, körnig-weißgelb, pulverig-gelb und -weiß, flockig-weiß und -gelb. Abney hat eine blaue Modifikation des AgBr hergestellt, die sich gegen ultrarotes Licht als empfindlich erwiesen hat. Die

Bromsilberkristalle werden im Lichte trübe. Über das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit der beiden Silbersalze AgCl und AgBr ist folgendes zu bemerken: werden die beiden Salze bei Überschuß von $AgNO_3$ gefällt, so ist AgCl viel empfindlicher als AgBr; geschieht die Fällung bei Überschuß der Fällungssubstanz (NaCl, KBr), so ist AgBr empfindlicher. Freies Brom wird durch AgBr absorbiert, und die Entwicklungsfähigkeit wird stark gehemmt. Dieser Umstand kann bei der Solarisation im Spiel sein. Balard, der Entdecker des Broms, hat im Jahre 1826 auch die Lichtempfindlichkeit des AgBr entdeckt.

Von den vielen Formen des AgBr ist die körnige die empfindlichste. Außerdem erscheint AgBr auch in kolloidaler Form, die beim Erwärmen und beim Zusatz verschiedener Fremdstoffe, wie NH_3, in die anderen oben genannten Formen übergeht (Lüppo-Cramer). H. Vogel unterscheidet noch blau- und violettempfindliches AgBr. Nach ihm soll es eine viel größere Farbenempfindlichkeit als AgCl besitzen, und trotzdem gibt es das Spektrum nicht in seinen Farben wieder. Es verliert seine Lichtempfindlichkeit auch bei — 180° nicht (Stas, Dewar, Abney, Luggin). Im übrigen zeigt das AgBr eine große Ähnlichkeit mit AgCl.

Reines und trocknes AgBr in Gegenwart von O_2 bei starkem Licht gibt Ag_2O (Chatterji und MacMahon).

R. Schwarz und seine Mitarbeiter haben mit bindemittelfreien Platten, die mit AgBr bedeckt waren, gearbeitet und den Reaktionsverlauf nach Br-Abspaltung verfolgt. Dieser war von der Alterung sehr abhängig und erwies sich als periodisch. Verschiedene Zusätze wie Pt, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ usw. wirken verschieden. Mit dem Alter ändert sich auch die Korngröße; der Durchmesser beträgt am Anfang etwa 300 mμ, nach etwa 70 Stunden etwa 1,5 μ und nach 130 Stunden durchschnittlich 2,5 μ mit maximaler Größe von 5 μ. Dieses Bild erhält man, wenn die Fällung im Überschuß von KBr vollzogen wird. Bei Überschuß von $AgNO_3$ beträgt nach 216 Stunden die durchschnittliche Korngröße etwa 0,6 μ, die maximale 1,5 μ. Diese bindemittelfreien Platten ergaben nach der Entwicklung mit Hydrochinon eine Solarisation, dagegen die direkte primäre Farbänderung keine.

P. P. Koch mit seinen Mitarbeitern hat zwischen einem Kondensator schwebende Bromsilberkörnchen belichtet; er konnte einwandfrei keine Gewichtsabnahme konstatieren. Ein ähnliches Resultat hat auch Strömberg mit einer sehr empfindlichen Mikrowaage erhalten. Hartung hat eine Gewichtsabnahme gefunden.

Charbonnier hat die Absorption von festem AgBr in dünner Schicht von 100 mμ zwischen 250—350 mμ gemessen.

Die absolute Empfindlichkeit des AgBr ohne Anwesenheit des Sensibilisators ist größer als in seiner Gegenwart (Leimbach). Nach Messungen von Sabosnikoff und Sabonoff soll beim Belichten etwa 0,7% Brom ausgeschieden werden. Carroll und Hubhard haben die Kinetik der Reaktion:

$$2AgBr + Na_2SO_3 + H_2O = 2Ag + 2NaBr + H_2SO_4$$

näher untersucht.

Silbersubjodid Ag_2J.

Über die Existenz von Silbersubjodid ist uns bisher nichts Sicheres bekannt. Guntz behauptet, es durch Einwirkung von HJ auf Ag_2F erhalten zu haben. Lüppo-Cramer behauptet, daß das Silberphotojodid bei HJ- und HNO_3-Einwirkung sehr unbeständig sei.

Silberjodid AgJ.

In neuester Zeit hat L. Strock die α-Form, die zwischen 146° bis 555° stabil ist und eine weiche, plastische, dunkelgraue Masse darstellt, kristallographisch näher untersucht. Die β-Form ist zwischen 146° und 137° stabil, kann aber auch bei Zimmertemperatur lange Zeit existieren. Sie ist grüngelb gefärbt. Unter 137° ist die stabile γ-Form existenzfähig.

Die Jodsilberkristalle werden im Licht nicht geschwärzt, sondern sie werden trübe und pulverig. Die auf einer mit Joddämpfen angeräucherten Silberplatte nach langem Belichten sich bildende AgJ-Haut läßt sich mechanisch abreißen (Schultz-Sellack, Donné).

In photochemischer Hinsicht zeigt AgJ ein von den anderen Silberhalogenen abweichendes Verhalten. Nach dem Belichten wird es grün-grau. Lichtempfindlich wird es nur, falls es bei Überschuß von $AgNO_3$ gefällt wird (Schnauss). In Gegenwart von HJ wird die Lichtempfindlichkeit stark herabgesetzt.

Die Bildung des freien Jods bei der Belichtung konnte nicht nachgewiesen werden. Die jodbindenden Substanzen, wie $AgNO_3$, Tannin, Gelatine usw. vergrößern die Lichtempfindlichkeit.

Das latente Bild, das auf einer mit Joddämpfen angeräucherten Silberplatte erhalten wird, kann mit Quecksilberdämpfen sichtbar gemacht, sozusagen entwickelt werden, weil die Quecksilberdämpfe sich an den belichteten Stellen kondensieren. Diese Eigenschaft wurde von Daguerre (1839) entdeckt, und somit sind die ersten Photographien mit Hilfe des AgJ hergestellt worden.

Die Lichtempfindlichkeit des AgJ ist von Dory (1814) entdeckt worden. Boullay (1827) fand, daß auch das Komplexsalz $KAgJ_2$ lichtempfindlich ist, indem es blau wird.

Das AgJ ist von den Silberhalogenen das unempfindlichste.

Nach Scholl soll der Sauerstoff an der Reaktion auch teilnehmen. Eder behauptet, daß die AgJ-Zersetzung ein umkehrbarer Prozeß ist. Auf Grund von Versuchen von Carea-Lea und Schmidt kann man sich den Reaktionsmechanismus folgendermaßen vorstellen:

$$5\,AgJ \longrightarrow 2\,Ag_2J + AgJ_3,$$

der sich aus den Teilvorgängen:

$$2\,AgJ \rightleftarrows Ag_2J + J$$
$$J + J = J_2$$
$$AgJ + J_2 = AgJ_3.$$

zusammensetzt. Dieses Schema erklärt einerseits die Tatsache, daß sich kein freies Jod infolge der Bildung von AgJ_3 bildet, und andrerseits, daß das latente Bild nach einer Zeit des Dunkelstehens verschwindet (infolge des Rückganges des Prozesses) (vgl. Eder). Die AgJ-Emulsion hat in der Photographie nur geringe praktische Verwendung gefunden (Lüppo-Cramer). Eine große Lichtempfindlichkeit zeigt AgJ nach V. Schumann im äußersten Ultraviolett (185 mμ).

Baedeker hat gefunden, daß das feste AgJ die Eigenschaft besitzt, J aufzunehmen und zum Elektrizitätsleiter zu werden.

Den Einfluß des adsorbierten Methylenblaus hat Hickmann studiert.

Saures Silberzitrat $Ag_2HC_6H_5O_7$.

Silberzitrat zersetzt sich sehr leicht und erhält einen braunroten Ton. Die Lichtempfindlichkeit dieses Salzes ist von Vauquelin (1798) entdeckt worden. Dieses Salz hält sich, im Gegensatz zu Silbernitratpapier (das nur 3—4 Tage beständig ist), etwa 6 Monate lang, ohne die geringste Zersetzung zu zeigen. Aus diesem Grunde fügt man zwecks besserer Konservierung des Silbernitratpapiers zu $AgNO_3$ 10% Zitronensäure hinzu.

Silberalbuminat.

Dieses weiße Salz ist sehr lichtempfindlich und färbt sich tief braun (N. W. Fischer).

Silberchromat Ag_2CrO_4 und -bichromat $Ag_2Cr_2O_7$.

Das karminrote Ag_2CrO_4 wird im Lichte dunkel. Der Entdecker des Chroms, Vauquelin, hat die Lichtempfindlichkeit dieses Salzes entdeckt. Es wird zu der Chlorsilberemulsion zugefügt, um härtere Kopien zu erhalten. Man erhält dann das kontrastreiche sogenannte „Rembrandtpapier“.

Das dunkelrote Silberbichromat ist auch lichtempfindlich.

Silberbenzoat.

Nach Trommsdorff wird dieses Salz im Lichte braun.

Kampfersaures Silber.

Es bräunt sich im Lichte (R. Brandes).

Chinasaures Silber.

Es ist lichtempfindlich (Henry und Peisson).

Milchsaures Silber.

Dieses Salz ist auch lichtempfindlich (Pelouze und Gay-Lussac).

Sauerstoffsalze des Silbers.

$AgClO_4$ — bräunt sich im Lichte (Serullas).
$AgClO_3$ — wenig lichtempfindlich.
$AgClO_2$ — „ „
$AgClO$ — „ „
$AgBrO_4$ — sehr wenig lichtempfindlich (Balard).
$AgBrO_3$ — bei Abwesenheit organischer Körper lichtbeständig.
Silberperjodate $2Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3H_2O$ (gelb), $2Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot H_2O$ (dunkelrot), $3Ag_2O \cdot J_2O_7$ (schwarz) ⟶ photochemisches Verhalten unbekannt.

$AgJO_3$ — lichtempfindlich.
$AgCNO$ — „
$AgHC_3N_3O_3$ (Cyanurat) „
Ag_2SO_4 — schwärzt sich im Licht [T. O. Bergmann (1776)].
$Ag_2S_2O_6 \cdot 2H_2N$ (Dithionat) — schwärzt sich.
Ag_2SO_3 — wird anfangs purpurn, dann schwarz (Sedeau).
$Ag_2S_2O_3$ (Thiosulfat) — lichtempfindlich.

Silbernitrat $AgNO_3$ (Höllenstein).

Entgegen älteren Angaben (G. Suckow) schwärzt sich das Silbernitrat im sichtbaren Lichte bei Abwesenheit von organischen Verbindungen oder Spuren von AgCl nicht, weder in festem Zustand noch in der Lösung. Ganz rein kann es jahrelang am Sonnenlichte stehen, ohne sich zu zersetzen (Artus, Hunt, Weiler, H. Vogel, Scanlan).

Dagegen schwärzt sich $AgNO_3$ auf Papier. [Hellot (1737) war der erste, der die Notwendigkeit des Belichtens feststellte, indem er sympathetische Tinte herstellte], auf Seidenzeug [Mme Fulhame (1794), Rumford (1798)], Leder [Davy, Wedgwood (1802)], Haut (Link), Eiweiß (Fischer), Leim, Gummi, Elfenbein usw. Die

Färbung der Haut mit $AgNO_3$ war schon Albertus Magnus im 13. Jahrh. bekannt. Aber daß dazu die Einwirkung des Lichtes notwendig ist, wurde von ihm nicht erkannt [ähnlich Fabricius (1556), Glauber (1604—1668), Boyle (1626—1691)]. W. Homberg soll eine kleine Büchse aus Ochsenknochen, die mit $AgNO_3$ getränkt war, dem Sonnenlichte ausgesetzt und eine Schwärzung beobachtet haben (1694). Demzufolge wäre er als erster Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze anzusehen. J. Wallerius (1765) berichtet, daß man mittels Höllenstein rote Haare schwarz färben kann.

In Gegenwart von organischen Stoffen soll sich $AgNO_3$ folgendermaßen zersetzen:

$$2\,AgNO_3 + H_2O = 2\,Ag + 2\,HNO_3 + O.$$

Der sich bildende Sauerstoff und HNO_3 wirken dabei stark oxydierend. Alkohol wird z. B. zu Essigsäure und Aldehyd oxydiert. Die Lösungen von $AgNO_3$ in reinem Alkohol, Azeton, Äther usw. werden im Lichte langsam reduziert (Naumann).

Eine weitere Erforschung der Eigenschaften von Silbernitrat wäre sehr erwünscht.

Die Unempfindlichkeit des $AgNO_3$ im sichtbaren Lichte können wir von unserem Standpunkte damit erklären, daß die NO_3-Gruppe eine derartige räumliche Struktur und Valenzelektronenanordnung besitzt, daß alle freien Valenzelektronen vom Ag-Atom abgesättigt werden und das Licht nur auf die NO_3-Gruppe einwirken kann. Da KNO_3 im äußersten Ultraviolett sich zersetzt, so muß auch $AgNO_3$ im Quarzlichte sich zersetzen, was auch zutrifft. Die Lösung wird grautrübe und reagiert sauer. Das feste $AgNO_3$ wird sehr langsam dunkel. Vermutlich bildet sich anfangs $AgNO_2$, das lichtempfindlich ist und sich weiter zersetzt (Plotnikow). Ganz reines $AgNO_3$ wirkt auch auf die Gelatine im sichtbaren Lichte nicht ein. Die Wirkung, die sich durch Bräunung kennzeichnet, findet erst dann statt, wenn sehr geringe Mengen von Silberchlorid vorhanden sind (d. h. Chlorionen), und stellt ein sehr empfindliches Reagenz darauf dar, wie es Horiba und Kondo gezeigt haben. Bei stärkeren Konzentrationen des Chlors tritt eine Schwärzung im Lichte ein. Brom- und Jod-Ionen wirken viel schwächer. Mit fast allen Metalloxyden wird $AgNO_3$ zu metallischem Ag, eventuell zu Ag_2O reduziert. Ähnlich verhält sich auch das $AuCl_3$ (Renz). Mit dem Natriumformiat tritt es auch in Reaktion (Sanyal und Dhar).

Silbernitrit $AgNO_2$.

Das gelbe, in Wasser schwer lösliche Silbernitrit verhält sich dagegen anders, es ist sehr lichtempfindlich und schwärzt sich im Lichte

leicht [Hess (1828)]. Mit $AgNO_3$ vermischt, scheidet es Silberspiegel ab (Richards und Heimrod). Im Hg-Licht zersetzt sich $AgNO_2$ monomolekular in $Ag + NO_2$. Die maximale Lichtempfindlichkeit liegt im Gebiete von 318 bis 280 $m\mu$. Im starken Sonnenlichte scheiden sich Silberkristalle aus; gewöhnlich erhält man graues Pulver (Bellenwy und Inse). Das Silberhyponitrit $Ag_2N_2O_2$ ist auch lichtempfindlich. In diesen beiden Fällen ist vermutlich die Absättigung der freien Valenzelektronen des Ag-Atoms nicht vollständig. Photochemische Eigenschaften dieser Verbindungen sind noch unbekannt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie für photographische Zwecke verwendbar sind.

Silberphosphate.

Ag_3PO_4 (ortho) ist sehr lichtempfindlich [Fyfe (1839), Valenta, J. Meyer]. Zu der AgCl-Emulsion zugesetzt, ergibt es weichere Kopien.

$AgPO_3$ (meta) ist lichtempfindlich

Ag_2PO_3 (hypo) „ „

$Ag_4P_2O_7$ (pyro) „ „ Stromeyer (1821), Carea-Lea).

Silberborat.

$AgBO_2$ ist lichtempfindlich [Rose (1829)].

Silberkarbonat Ag_2CO_3.

Ag_2CO_3 ist ein weißes Pulver; es schwärzt sich im Licht. Zuerst wurde diese Eigenschaft von J. Schultze (1727) in Halle beobachtet. Damit sind zuerst die Lichtempfindlichkeit des Silberkarbonats und die ersten Schattenphotographien entdeckt worden. Das Karbonat erhielt er auf die Weise, daß er Kreide in der Silbernitratlösung aufschlämmte. Es war sicherlich durch Spuren von AgCl verunreinigt. Nach Landgrebe, Buchholz und Hunt vergrößert ein Zusatz von Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Zitronensäure die Lichtempfindlichkeit. Es wäre von Interesse, den inneren Mechanismus der Zersetzung des reinen Silberkarbonats näher zu studieren.

Silberazetat $Ag(C_2H_3O_2)$

zersetzt sich im Lichte.

Silberoxalat $Ag_2C_2O_4$.

$Ag_2C_2O_4$ ist ein weißes Pulver, es schwärzt sich im Lichte (T. Bergmann 1776); ein näheres Studium des Zersetzungsmechanismus wäre sehr erwünscht.

Silbertartrat $Ag_2C_4H_4O_6$.

Das Silbertartrat erscheint in silberglänzenden Schuppen, die sich am Licht schwärzen. Die Schwärzung ist tief violettbraun.

Knallsilber (C=N—O—Ag).

Schwärzt sich im Licht und entwickelt Stickstoff und CO_2 (Würtz). Dagegen soll reines AgCN im Überschuß von KCN nicht lichtempfindlich sein, was wiederum auf eine vollständige Absättigung deuten soll. Eine gründliche Erforschung dieser Erscheinungen wäre erwünscht.

Komplexe Silbersalze.

Der Übersichtlichkeit wegen sind hier nur die K-Salze angeführt.

$K_3Ag(S_2O_3)_2$; $K_5Ag(S_2O_3)_2$; $KAg(CN)_2$; $K_2Ag(CN)_3$; $K_2Ag_2J_4$; $KAg(CNS)_2$; $K_3Ag(CNS)_4$, $KAg(NO_2)_2$; $Ag(NH_3)_2(OH)$ sind mehr oder weniger lichtempfindlich.

Metallisches Silber.

Blake, Zeit. phys. Chem. **44**, 116 (1903).
Carea-Lea, Phot. Korresp. 438 (1889); 434 (1891); Sillimans Amer. Jour. of Sci. **41**, 179 (1891).
A. Coehn u. B. May, Zeit. phys. Chem. **26**, 117 (1934).
Henriot, C. R. **137**, 122 (1903).
V. Kohlschütter u. Mitarb. Zeit. Elektroch. 161 (1913); Kolloid. Zeit. **12**, 285 (1913).
J. Mc. Lennan, Smith u. Wilhelm, Phil. Mag. **12**, 833 (1931).
R. Liesegang, Photoch. Studien, Düsseldorf (1875).
Lottermoser, Ahrens Samml. VI, 161, (1901).
Lüppo-Cramer, Kolloid. Zeit. **3**, 33 (1908); Eder's Jahrb. 10 (1914).
Moser, Poggen. Ann. **56**, 210 (1892).
Petersen, Zeit. phys. Chem. **8**, 620 (1891).
Reychler, Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 647 (1931).
Watterhouse, Brit. Jour. Phot. 645 (1899); 442 (1900); Jahrb. Phot. 599 (1901).
Wernicke, Ann. Phys. **52**, 523 (1894).
O. Wiener, Ann. Phys. **69**, 499 (1899).

Silbersuboxyd Ag_4O.

Guntz, C. R. **112**, 861 (1891); **128**, 996 (1899); **142**, 861 (1906).
Glaser, Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 9 (1903).
G. Lewis, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 449 (1906).
Muthmann, Ber. Ber. **20**, 983 (1887).
Pillitz, Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**, 27 (1182).
von der Pfordten, Ber. Ber. **18**, 1407 (1887).
H. Vogel, Poggend. Annal. **118**, 145 (1863).
Weltzien, Dammers Handb. anorg. Chem. II, 2. S. 765.

Silberoxyd Ag_2O.

Dulk, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 225 (1834).
Hunt, Fortschr. d. Phys. S. 279 (1845).
E. Höchst-Madsen, Zeitschr. anorg. Chem. **79**, 195 (1912).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881); Phot. Mitt. **18**, 249.
Link, „Über die Natur des Lichtes" (1808).
Scheele, Sämtl. Werke. Berlin (1793).
H. Vogel, Poggend. Annal. **117**, 316 (1862).

Schwefelsilber Ag_2S.

Abegg, Handb. anorg. Chem. II, 1, 710 (1908).
Bidwell, Eders Photochemie. 199 (1906).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 10 (1904).
Mercadier u. Chaperon, Eders Photoch. 199 (1906).

Silberazid AgN_3.

Arens u. Eggert, Agfa-Ber. III, 67 (1933).
J. Bekk, Zeit. wiss. Phot. **14**, 105 (1914).
L. Wöhler u. Krupko, Ber. Ber. **46**, 2045 (1913).

Silbersubfluorid Ag_2F.

E. Brody u. Millner, Zeit. anorg. Chem. **168**, 349 (1928).
K. Eisenreid, Zeit. f. phys. Ch. **76**, 643 (1911).
C. del Fresno, Zeit. anorg. Ch. **172**, 257 (1928).
M. Guntz, C. R. **110**, 1337 (1890); **113**, 861 (1891).
A. Hettich, Zeit. anorg. Chem. **167**, 67 (1917); **170**, 107 (1918).
P. Sachs u. Vanino, Zeit. analyt. Ch. **53**, 154 (1914); **50**, 623 (1911).
Scholder u. Traulsen, Zeit. anorg. Chem. **197**, 63 (1931).
L. Wöhler, Zeit. analyt. Chem. **53**, 375 (1914); Zeit. anorg. Chem. **75**, 239 (1912); **61**, 63 (1909); **78**, 242 (1912).
L. Wöhler u. Rodewald, Zeit. anorg. Chem. **61**, 54 (1909).

Silberfluorid.

Fremy, Ann. Chim. phys. **47**, 39 (1856).
Gore, Proc. Roy. Soc. **18**, 157 (1870).
M. Guntz, C. R. **98**, 819 (1884); Bull. Soc. chim. **13**, 114 (1895).
Marignac, Ann. Miner. **12**, 21 (1857).
O. Ruff, Chem. Ztg. **44**, 449 (1934).

Silberzyanid AgCN.

Abegg, Handb. d. anorg. Chem. Bd. II, 1, 697 (1908).
Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 355 (1903); Eders Jahrb. 123 (1907).

Silberrhodanid AgCNS.

T. Grotthuss, Gilb. Ann. **61**, 50 (1819).
Kropf, Phot. Korresp. **56**, 33 (1919).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. **23**, 114 (1909).

Azetylensilber.

G. Bär, Zeit. phys. Chem. **168**, 365 (1934).
Arens u. Eggert, Agfa-Ber. III, 67 (1933).

Silbersubchlorid.

E. Baur, Zeit. phys. Chem. **77**, 58 (1911); **45**, 613 (1903).
E. Becquerel, „La Lumière" II, 62 (1868).
Berthollet, „Essai de statique chimique" (1803).
E. Beutel u. A. Kutzelnigg, Wien. Monatsh. **61**, 199 (1932).
Carea-Lea, Amer. Jour. of Sci. **23** (1887).
Draper, Jahrb. Chem. 254 (1857).
Feick u. Schaum, Zeit. wiss. Phot. **23**, 389 (1925).
Fischer, „Wirkung des Lichtes auf Hornsilber", Nürnberg (1814).
P. Günther, „Farbenempfind. Chlorsilber", Naturhist. Ges. Nürnberg (1904).
M. Guntz, C. R. **112**, 1212 (1891); **113**, 72 (1891); Phot. Wochenblatt, 82 (1905).
Guthrie, Jahrb. Chem. 255 (1857).
Fr. Heyer, „Hypothetisches Silbersubchlorid", Leipzig (1902).
Hitchcock, Eders Jahrb. 355 (1900); 301 (1902).
R. Liesegang, Zeit. phys. Chem. **75**, 374 (1911); Phot. Arch **35**, 49 (1894).
Lüppo-Cramer, Kolloid. Zeit. I, 103, 135; **3**, 33 (1908).
R. Luther, Zeit. phys. Chem. **30**, 628 (1899).
Newbury, Jahrb. Chem. 254 (1857).
W. Reinders, Chem. Weekbl. **7**, 961 (1911).
K. Schaum, Zeit. Elektroch. **14**, 483 (1908).
K. Sichling, Zeit. phys. Chem. **77**, 1 (1911).
G. Staats, Ber. Ber. 2322 (1887); 2119 (1888).
Trivelli, Zeit. wiss. Phot. **6**, 60 (1908).
O. Wiener, Eders Jahrb. 55 (1896).
G. Wetzlar, Schweiz. Jour. Ch. Pharm. **52**, 466; **53**, 94 (1928).
H. Vogel, Pogg. Ann. **119**, 497 (1863).

Silberchlorid.

Abegg u. Immerwahr, Wien. Ak. **109**, 974 (1900).
J. Acworth, Eders Jahrb. 220 (1890).
S. Arrhenius, Wien. Ak. **96**, 837, 1888.
Baker, Chem. News **63**, 244 (1891); Jour. Chem. Soc. **61**, 728 (1892); Zeit. phys. Chem. **10**, 666 (1892).
E. Baur, Zeit. phys. Chem. **45**, 612 (1903).
G. Beccarius u. Bonzius, De Bononensi Sci. etc. IV, 74 (1757).
E. Becquerel, La Lumière, II (1868).
Bibra, Jour. prak. Ch. **12**, 31 (1875).
Bonion, Kodak Abstr. 261 (1921).
Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **117**, 529 (1862).
Carea-Lea, Phot. Arch. 22 (1893); Phot. Korresp. 505 (1887); Amer. Jour. of Sci. **34**, 33 (1887); Sillimanns Am. Jour. **15**, 189; Eders Jahrb. 417 (1891); 371 (1894)
Case, Phys. Rev. **9**, 385 (1917).
W. Coblentz, Bureau of Standards, No. 456.
Cordier, Eders Jahrb. 253 (1900); 21 (1901); 33 (1902).
Davanne u. Girard, Forts. Phys. 255 (1864).
N. Dhar, Jour. Chem. Soc. **111**, 697 (1917).
Deville, Ann. chim. phys. **28**, 241 (1850).
Eder u. Pizzighelli, Eders Photochemie 228 (1906).
K. Fajans, Chem. Ztg. 666 (1921); Zeit. Elektroch. **28**, 409 (1922).
K. Fajans u. Steiner, Zeit. phys. Chem. **125**, 275 ,307 (1927).
Fields, Pogg. Ann. **119**, 497 (1863).

N. Fischer, „Über die Wirkung des Lichtes auf Hornsilber", Nürnberg (1814).
Frankenburger, Zeit. phys. Chem. **105**, 255 (1923).
L. Günther, „Über Farbenempf. auf Silberhal.", Naturw. Ges. Nürnberg (1904).
Guntz, C. R. **113**, 72 (1891); Phot. Wochenb. 93 (1905).
Hartung, Jour. Chem. Soc. **121**, 682 (1922); **125**, 2198 (1924).
Heinrich, „Über die Natur des Lichtes" (1808).
Hitchcock, Eders Jahrb. 301 (1892); 85 (1893); 515 (1900).
Hodgkinson, Eders Jahrb. 462 (1888).
Hunt, „Researches of Light" (1854).
Jouniaux, C. R. **132**, 1558 (1901); Zeit. phys. Chem. **45**, 706 (1903).
J. Joly, Eders Jahrb. 474 (1906).
Kirilloff, Zeit. wiss. Phot. **26**, 235 (1928).
P. Koch, u. Schrader, Zeit. Phys. **6**, 127 (1921).
P. Koch u. Kreiß, Zeit. Phys. **32**, 384 (1925).
Kuhn, C. R. **177**, 956 (1923).
Link, „Über die Natur des Lichtes" (1808).
F. Löhle, Gött. Nach. wiss. Ges. 271 (1933).
Lorenz u. Hiege, Zeit. anorg. Ch. **92**, 27 (1915).
Luggin, Zeit. phys. Chem. **23**, 576 (1897).
R. Luther, Zeit. phys. Chem. **30**, 628 (1899).
Meldola, „The Chemistry Photography", 54 (1891).
V. Meyer, Eders Photoch. 210 (1906).
E. Miescher, Gött. wiss. Ges. 329 (1933).
Morren, Jahrb. Chem. 110 (1867).
Pelouze, Ann. Chim. Phys. **7**, 176 (1843).
Reinders, Zeit. phys. Chem. **77**, 213, 356, 677 (1911).
Richardson, Eders Jahrb. 302 (1892); Chem. News **63**, 244.
Riche, Chem. Zentralbl. 367 (1879).
H. Rose, Pogg. Ann. **119**, 497 (1863).
Sahler, Phot. Mitt. **13**, 217.
Scheele, Sämtl. Werke (1793).
H. Scholl, Wied. Ann. **68**, 149 (1899); Ann. Phys. **16**, 193, 417, 457 (1905); Zeit. wiss. Phot. **4**, 1 (1906).
R. Schwarz u. Diffenbacher, Zeit. anorg. Ch. **152**, 91 (1926).
Schwarz u. Groß, Zeit. anorg. Chem. **133**, 389 (1924).
Schwarz u. Stock, Ber. Ber. **54**, 2111 (1921); Zeit. anorg. Ch. **129**, 41 (1923).
J. Senebier, „Wirkung des Sonnenlichtes" (1782).
Silberstein, Phil. Mag. **44**, 254 (1922); Far. Soc. **19**, 129 (1923).
Slade u. Higson, Phot. Jour. **59**, 260 (1919); **61**, 35, 144 (1921); Proc. Roy. Soc. **98**, 154 (1920).
Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **143**, 439, 1871.
Sheppard u. Vanselov, Zeit. wiss. Phot. **28**, 121 (1930).
Sonstadt, Eders Jahrb. 466 (1898).
Spiller, Kreutzer, Zeit. Phot. 189 (1861); Phil. Mag. **19**, 186.
Stas, C. R. **73**, 998 (1871); Ann. Chim. Phys. **5** (1874).
Svedberg, Zeit. wiss. Phot. **20**, 38 (1920); Phot. J. **61**, 325 (1921); **62**, 180, 310 (1922).
Talbot, Pogg. Ann. **48**, 220 (1838).
Tommasi, Beibl. Ann. Phys. Ch. 621 (1879); Rev. de Sci Phot. 131 (1905).
F. Toy, Zeit. wiss. Phot. **27**, 85 (1929); Phil. Mag. **44**, 352 (1922).
Trivelli, Jahrb. Rad. **8**, 354 (1911).
Trivelli, Sheppard u. a. Phot. Jour. **61**, 403 (1921); **62**, 407 (1922); Sci. Publ. Eastman Kodak, **7**, 84 (1924); Far. Soc. **19**, 296 (1923).

A. Vogel, Bayr. Ak. I, 121 (1864).
H. W. Vogel, Ber. Ber. **6**, 1305 (1873).
A. Volmer, Zeit. wiss. Phot. **6**, 358 (1908).
G. Wetzlar, Schw. Jahrb. Chem. **25**, 467 (1828).
Wittstein, Buchn. Rep. Pharm. **63**, 220.
H. Weiß, Zeit. phys. Chem. **54**, 311 (1906).
Wedgwood, Jour. Roy. hist. I, 170 (1802).
E. Wiedemann, Eders Jahrb. 220 (1890).
F. Weigert, Preuß. Akad. 641 (1921); vgl. Antwort, Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 49 (1922).

Silbersubbromid.

E. Baur, Eders Jahrb. f. Phot. 609 (1904).
Carea-Lea, Phot. Korresp. 344 (1887).
L. Günther, Über d. Farbenempf. v. Chlor-Bromsilber. Nürnberg (1904).
Heyer, Untersuch. über Silbersubchlorid (1902).
Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 164 (1901).
Meldola, Chem. of Phot. 69 (1891).
R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 628 (1899).

Silberoxybromid.

A. Seyewetz, Compt. rend. **154**, 355 (1912).

Silberbromid.

Abney, Philosoph. Transact. **161**, 253 (1880); **167**, 457 (1886); **162**, 887 (1881).
Balard, Ann. chim. phys. **32**, 337 (1826).
B. Carrol u. D. Hubhard, Bur. of Standards, **12**, 329 (1934).
W. Charbonnier, Diss. Hamburg (1930).
A. Chatterji and MacMahon, Indian Jour. Chem. Soc. **7**, 443 (1931).
Cordier, Wien. Monatsh. **22**, 707 (1901).
Dewar, Zeit. phys. Chem. **23**, 616 (1897).
J. Hartung, Jour. Chem. Soc. **121**, 682 (1922).
P. Koch u. Mitarb., Zeit. Phys. **6**, 127 (1921); **3**, 169 (1920).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 60 (1905); Phot. Korresp. 157 (1912).
R. Luther, Zeit. phys. Chem. **30**, 628 (1889).
Sabosnikow u. Sabonow, Chem. Ztg. 906 (1908).
Stas, Ann. chim. phys. **5**, (1874); Phot. Mitt. **16**, 165 (1879).
Strömberg, Zeit. wiss. Phot. **22**, 165 (1923).
R. Schwarz u. H. Stock, Ber. Ber. **54**, 2111 (1921); Zeit. an. Ch. **129**, 41 (1923).
R. Schwarz u. Diffenbacher, Zeit. an. Ch. **152**, 91 (1926).
H. Stock, Diss. Freiburg (1922).
Tommasi, Rev. de Sci. phot. 133 (1905).
H. Vogel, Pogg. Ann. **119**, 497 (1863).

Silbersubjodid.

Guntz, Compt. rend. **112**, 861 (1891).
Leimbach, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 159 (1909).
Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 538 (1907).

Silberjodid.

Baedeker, Phys. Zeit. **10**, 1080 (1912).
Boullay, Ann. chim.-phys. **37**, 37 (1827).

Carea-Lea, Phot. Korresp. 348 (1887).
Davy, Schweigg. Journ. **11**, 68 (1814).
Donné, C. R. **9**, 376.
Eder, Eders Jahrb. 88 (1905).
Hickmann, Phot. Jour. 512 (1922).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. **40**, (1903); **60** (1906).
Schmidt, Zeit. analyt. Ch. **9**, 418 (1870).
Schnauss, Arch. Pharm. **24**, 1; Phot. Arch. 115 (1860).
Scholl, Ann. Phys. **16**, 143 (1905).
Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **143**, 439 (1871).
L. Strock, Zeit. Phys. Chem. **25**, 441 (1934).
V. Schumann, Phot. Arch. (1896).

Silberzitrat.

Vauquelin, Scherers Journ. f. Chem. II, 2, 717 (1798); Trommsdorffs Journ. Pharm. **7**, 95 (1800).

Silberalbuminat.

N. W. Fischer, Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. IX, 403 (1813).

Silberchromat und -bichromat.

Vauquelin, Annal. chim. **25**, 21 (1798); **70**, 70 (1809).

Silberkarbonat.

J. Schultze, „Acta physico-medica Akadem. Caes.-Leopold.-Carol I, 528 (1727).
Landgrebe, Pogg. Annal. **117**, 316 (1862); „Üb. d. Licht" (1834).
Hunt, „Researches of Light" (1844).
Buchholz, Gilberts Annal. XII, 574.

Silberoxalat.

T. O. Bergmann, „Opuscula", Upsala (1776).

Silberborat.

Rose, Pogg. Annal. **19**, 153 (1830).

Silbernitrat $AgNO_3$.

Albertus Magnus, „Compositum de compositis" (1193—1280) (s. Eder's Geschichte, S. 32 (1932).
Artus, Jour. prakt. Chem. **12**, 250 (1875).
Mme Fulhame, „Essay on Combustion" (1794).
Fischer, Schweigg. Journ. **9**, 403.
Hellot, Histoire de l'Acad. Roy. 101 (1737).
W. Homberg, J. du Hamel, Reg. Sci. Acad. Leipzig (1700).
S. Horiba u. Kondo, „The Sexagint", 271 (1917), Tokyo.
Hunt, Fort. Phys. 281 (1845).
Link, „Über die Natur des Lichtes" (1808).
Naumann, Ber. Ber. **37**, 4328 (1904).
Renz, Helv. chim. Acta, **5**, 1077 (1932).
Rumford, Phil. Trans. 1 (1798).
Sanyal u. Dhar, Zeit. anorg. Ch. 212 (1923).
Scanlan, Pogg. Ann. **46**, 632 (1839); Jour. prak. Ch. **12**, 200.
G. Suckow, Pogg. Ann. **32**, 387 (1834).

J. Wallerius, „Chemia Physica" Kap. 25, § 4, Anm. 2, Upsala (1765)
Weiler, Dingl. polyt. Jour. **144**, 440 (1857).
Wedgwood, Jour. Roy. Inst. I, 170 (1802).

Silbernitrit $AgNO_2$.

Bellenwy u. Inse, Zeit, anorg. Chem. **190**, 277 (1930).
Hess, Pogg. Ann. **12**, 261 (1828).
Richards u. Heimrod, Zeit. phys. Chem. **41**, 310 (1902).

Silbersulfosalze.

T. O. Bergmann, „Opuscula", Upsala (1776).
Sedeau, Eders Jahrb. 373 (1898).

Silberbenzoat.

J. R. Trommsdorff, Journ. Pharm. I, 179 (1793).

Kampfersaures Silber.

R. Brandes, Schweigg. Journ. Chem. Phys. **38**, 298 (1823).

Chinasaures Silber.

Henry u. Peisson, Journ. Pharm. 390 (1829).

Milchsaures Silber.

Pelouze u. Gay-Lussac, Annal. chim. phys. **52**, 410 (1833).

Knallsilber.

Würtz, Zeitschr. phys. Chem. **21**, 148 (1896).

Sauerstoffverb. d. Silbers.

Serullas, Annal. Chim. phys. **46**, 302 (1831).

Silberphosphate.

Fyfe, Eders Handb. II. Aufl. **4**, 19; Hardwich, Manual of phot. Chemistry.
E. Valenta, Eders Jahrb. 130 (1901).
J. Meyer, Brit. Journ. of Phot. 714 (1899); 132 (1900); Phot. Mitt. Heft 23, 381 (1899).
Carea-Lea, Phot. Korresp. 351 (1887).

Komplexe Salze.

Kropf, Photogr. Korresp. **56**, 33 (1919).

Uranylsilbernitrat.

Szilard, Zeitschr. wiss. Phot. **4**, 350 (1906).

Platin, Iridium, Palladium, Gold.

Platin hat neben Gold und Silber eine große Verbreitung in der Photographie zur Herstellung der Kopien erfahren. Dies rührt daher, daß einerseits die Platinverbindungen ebenfalls lichtempfindlich sind, und daß andererseits die Platinverbindungen leicht zu metallischem Platin

reduziert werden; das letztere gehört, wie bekannt, zu den edlen Metallen und ist daher an der Luft unveränderlich. Das nähere Studium der photochemischen Eigenschaften von Platinverbindungen ist sehr erwünscht. Das bisherige Versuchsmaterial ist zu dürftig, um über diese Eigenschaften irgend etwas Sicheres berichten zu können. Nach Farmer und Parker zerstört ein langes Belichten mit der Hg-Lampe die Aktivität von Kolloid-Pt gegenüber H_2O_2-Lösung. Bromdampfwirkung auf feines Platinpulver wird durch das gelbe und blaue Licht gleich stark beeinflußt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Lichtintensität proportional (Urmston und Badger).

Nach Auer und Scharff ist eine blanke, längere Zeit anodisch in H_2SO_4 behandelte Pt-Elektrode lichtempfindlich. Was die anderen Elemente dieser Gruppe, wie Palladium, Iridium, Osmium usw. anbetrifft, so wissen wir über sie überhaupt nichts.

Platinchlorid $PtCl_4$.

Metallisches Platin wird, wie bekannt, durch Salzsäure nicht angegriffen. Wird aber diese bei Luftzutritt belichtet, so erfolgt eine Auflösung des Platins in HCl unter Bildung von $PtCl_4$. Dies rührt daher, daß die Salzsäure unter Einwirkung von Licht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird und Chlor freigibt; das letztere greift, wie bekannt, das Platin an (Berthelot). Die wäßrige Lösung von Platinchlorid, die eigentlich eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 darstellt, trübt sich im Licht unter Bildung von Platinmonochlorid (E. Sonstadt). Die Lösungen von $PtCl_4$ in Äther und Alkohol sind lichtempfindlich (Gehlen). Zusatz von Oxalsäure, Ammoniumoxalat, weinsaurem Natrium zu $PtCl_4$ befördert die Reduktion im Licht sehr stark (Gehlen, Herschel, Hunt, Döbereiner). $PtCl_4$ mit $K_3Fe(CN)_6$, auf Papier aufgetragen, wird blau (Hunt); $PtCl_4$, mit Weinsäure oder Oxalsäure auf Papier gebracht, bleicht aus (Hunt); Platinjodid und -bromid auf Papier sind auch lichtempfindlich (Herschel). Eine Mischung von $PtCl_4$ und Kalkwasser $Ca(OH)_2$ erleidet im Dunkeln keine merklichen Veränderungen. Im Licht dagegen trübt sie sich und scheidet ein Doppelsalz, den sogenannten Herschel-Niederschlag, $2\,CaO \cdot Pt_2O_3Cl_2 \cdot 7\,H_2O$ ab (Herschel, Johannsen, Döbereiner).

Eine Mischung von $PtCl_4$ und Ferrioxalat scheidet im Licht metallisches Platin ab. Obgleich beide Salze lichtempfindlich sind, so erfolgt doch die Zersetzung des Eisensalzes viel rascher als die des Platinchlorids. Diese Zersetzung erfolgt nach dem Schema:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,FeC_2O_4 + 2\,CO_2.$$

Das Ferrosalz reduziert das Platinchlorid zu metallischem Platin nach dem Schema:

$$6\,FeC_2O_4 + 3\,K_2PtCl_4 = 2\,Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 6\,KCl + 3\,Pt.$$

Damit die Reduktion glatt vor sich geht, ist ein Zusatz von Kaliumoxalat $K_2C_2O_4$ erforderlich. Diese Reaktion hat eine große Verwendung bei der Herstellung von Platinkopien gefunden.

Platinchlorwasserstoffsäurehydrolyse.

Die Platinchlorwasserstoffsäure von der allgemeinen Formel:

$$H_2PtCl_n(OH)_{6-n},$$

wo $n = 6, 5, 4, 3, 2$ und 1 ist, wird in verdünnten wäßrigen Lösungen im Lichte hydrolysiert, wobei sie ihre Leitfähigkeit, wie schon von Kohlrausch beobachtet wurde, verändert. M. Boll und P. Job haben die Kinetik dieser Hydrolyse untersucht und dabei gefunden, daß die stufenweise Zersetzung

$$H_2PtCl_6 \rightarrow H_2PtCl_5OH \rightarrow H_2PtCl_4(OH)_2 \rightarrow H_2PtCl_3(OH)_3 \rightarrow H_2PtCl_2(OH)_4 \rightarrow H_2PtCl(OH)_5$$

bimolekular verläuft. Die photochemische Hydrolyse kann man durch folgende allgemeine Gleichung

$$2H_2PtCl_n(OH)_{6-n} + (2n-1)H_2O = H_2PtCl(OH)_5Pt(OH)_6H_2 + (2n-1)HCl$$

darstellen.

Diese Lösungen sind nicht lange haltbar und scheiden einen rotbraunen flockigen Niederschlag nach der Gleichung

$$H_2PtCl(OH)_5Pt(OH)_6H_2 + H_2O \rightarrow HCl + 2\,Pt(OH)_6H_2$$

ab.

Boll und Job haben die Reaktion unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen der Quarzlampe eingehend untersucht. Die Änderung der Konzentration bestimmten sie mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen. Bedeuten μ_a und μ_b die Leitfähigkeiten der reinen Systeme A und B und μ des Gemisches, so ist die Konzentration von B in diesem:

$$x = \frac{\mu - \mu_a}{\mu_b - \mu_a}.$$

Das Hg-Spektrum der Lampe wurde mittels zweier Quarzprismen zerstreut, und mit Hilfe eines 2 cm breiten Spaltes wurde daraus ein Bündel monochromatischer Strahlen ausgeschnitten. Belichtet man mit den Strahlen von der Wellenlänge 253 mμ eine $^1/_{1000}$ norm. Lösung während 2 Stunden, so wird sie bis 50% zersetzt. Die Lichtschwächung wurde mit Hilfe eines Lichtfilters aus Coffeinlösung erzielt. Die Strahlungsenergie betrug 65 Volt × 4 Amp. = 260 Watt.

Den Zersetzungsverlauf konnte **Boll** durch folgende Formel ausdrücken:

$$m = \sigma \frac{s t P_0}{x} c \left(1 - c^{-xlc}\right),$$

wo m die Masse der Säure, l Schichtdicke, c Konzentration, P Stromenergie in Watt, t Zeit, s Oberfläche bedeuten; σ ist der von der Wellenlänge abhängige Faktor, den Henri und Wurmser als photochemische »Suszeptibilität« bezeichnet haben. Nach Boll soll zwischen dem Faktor und der Wellenlänge folgende funktionelle Abhängigkeit bestehen:

$$\ln \sigma/\varphi = \alpha \nu \quad \text{oder} \quad \sigma = \varphi e^{\alpha \nu}.$$

Für H_2PtCl_6 ist $\varphi = 3 \cdot 10^{-23}$ und $\alpha = 11$. Die Konstante φ hängt von der Natur der Reaktion und von der Temperatur ab und wird als photochemische »Labilität« bezeichnet. Der Reaktionsmechanismus ist bimolekular.

Für die Abhängigkeit der Lichtintensität von der Wattzahl wurde folgende empirische Formel aufgestellt:

$$J = J_1 \left(0{,}84 \frac{p}{p_1} + 0{,}09 \left(\frac{p}{p_1}\right)^2\right),$$

wo $p_1 = 50$ Watt und J_1 die entsprechende Intensität bedeuten. Sauerstoff soll nach Boll und V. Henri ohne Einfluß auf diese Reaktion sein.

Wir haben es hier mit zwei Reaktionskomponenten — Säure und Wasser — zu tun, von denen in dem gegebenen Wellenintervall nur die eine photoaktiv ist; demzufolge muß die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung lauten:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right](b-x)$$

Bei schwachen Konzentrationen, wo die Absorption sehr gering ist, erhalten wir die Gleichung:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = KJi(a-x)(b-x)$$

Wird Wasser in großem Überschusse genommen, so erhalten wir $b - x =$ Konst., d. h. eine Reaktion erster Ordnung. Ist die Absorption sehr stark, so wird die Reaktion nullter Ordnung, d. h. linear. Boll und Job finden, daß die Reaktion in dünner Schicht und bei schwacher Absorption zweiter Ordnung ist, und bei merklicher Absorption proportional der absorbierten Lichtenergie verläuft. Diese Befunde stimmen mit unserer Theorie überein.

Dhar hat mit seinen Mitarbeitern die kolloiden Eigenschaften des Platins im Lichte untersucht.

Goldoxyd Au_2O_3.

Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. III. Bd., IV. Bd. (1836).
Chevreul, Dingl. polyt. Journ. **151**, 440 (1859).

Goldchlorid $AuCl_3$.

Creuzberger, Journ. prakt. Chem. **10**, 380 (1837).
Dobereiner, Schweigg. Journ. **62**, 86 (1831). Landgrebe, »Über das Licht« (1834).
Frau Fulham, Eders Photochemie 179 (1906).
Fischer, Kastners Arch. **9**, 349.
Hellot, Hist. de l'Acad. des Scien. »Sur une nouvelle encre sympathique«. 101 (1737).
Herschel, Hunt's Researches on Light. 1. Aufl. (1844).
Juch, Eders Photochemie 179 (1906).
Krüß, Eders Jahrb. f. Photog. I. 174; Lieb. Ann. **237**, 276; **238**, 43 (1887).
Pelletier, Schweigg. Journ. **31**, 327.
Rumford, Eders Photochemie 179 (1906).
E. Sonnstadt, Eders Jahrb. f. Phot. I, 466 (1899).

Komplexe Goldsalze.

Abbeg, Handb. d. anorg. Chem. Bd. II. I. Abt. 818 (1905).

Siebente Gruppe.

Nach den gewöhnlichen chemischen Eigenschaften werden die Elemente der siebenten Gruppe in zwei vertikale Reihen eingeordnet: in die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod und in das Metall Mangan. Vom photochemischen Standpunkte aus kann diese Einteilung auch beibehalten werden. Die Halogengruppe ist für uns von besonderem Interesse, weil an ihr die Abhängigkeit der photochemischen Eigenschaften der Elemente von ihrer Stellung im periodischen System am deutlichsten zutage tritt. Bei diesen Elementen hat sich das entsprechende Versuchsmaterial in genügender Quantität angesammelt, um die nachfolgenden Schlüsse ziehen zu können. Das weitere systematische Studium der photochemischen Eigenschaften der Elemente der anderen Gruppen wird voraussichtlich unsere Kenntnisse in dieser Richtung nur erweitern.

Was das Element Fluor anbetrifft, so wissen wir über seine photochemischen Eigenschaften fast nichts. Es ist das allerreaktionsfähigste Element, das bei den tiefsten Temperaturen mit Heftigkeit in Reaktion tritt und sehr beständige Verbindungen liefert. Seine Dunkelkinetik ist wegen der großen technischen Schwierigkeiten bei ihrer praktischen Handhabung noch gar nicht erforscht. Eins kann man mit Sicherheit behaupten, nämlich, daß Fluor auch lichtempfindlich sein wird und daß seine photochemischen Eigenschaften denen des Chlors, Broms, Jods weitgehend ähnlich sein werden.

Was das andere Element der siebenten Gruppe, das Mangan, anbetrifft, so können wir zur Zeit nur sagen, daß es auch sehr lichtempfindlich ist, nach seinen photochemischen Eigenschaften dem Eisen sehr ähnelt und technische Verwertung erhalten kann. Da dieses Element ganz allein in seiner Untergruppe steht, so wäre eine ins einzelne gehende Erforschung seiner photochemischen Eigenschaften sehr erwünscht.

Es sei hier nebenbei noch auf eine allen Halogenen eigentümliche Erscheinung aufmerksam gemacht, nämlich auf die Fluoreszenz. Bei bestimmten verminderten Drucken ergeben die Dämpfe von Chlor, Brom und Jod eine prachtvolle, sowohl sichtbare wie auch unsichtbare Fluoreszenz.

Die Radikale Zyan, Rhodan und Äthinyl ergeben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Halogenen in ihrem photochemischen Verhalten.

Fluor.

Vom Fluor wissen wir noch fast gar nichts. Bisher ist eine Photoaktivität nur beim Fluoroxyd konstatiert worden.

F_2O.

Zuerst hat v. Wartenberg mit Klinkott, weiter haben eingehender Glissmann und Schumacher die Absorption im Ultraviolett gemessen. Die letzteren konstatierten, daß die Absorption auch im sichtbaren Gebiete schon bei 540 mμ beginnt und weiter ständig bis über 210 mμ hinauf steigt. Die Extinktionskoeffizienten beginnen mit $0{,}08 \cdot 10^{-5}$ bei 546 mμ und enden mit $75 \cdot 10^{-5}$ bei 210 mμ. Zwei geringe Minima bei 404 und 280 mμ treten auf, die aber auch auf die Unsicherheit der photographischen Methode der Bestimmung zurückgeführt werden können. Im Quarzlicht (alle Strahlen) zerfällt F_2O in O_2 und F_2, das mit der Gefäßwand SiF_4 bildet. Das ist alles, was man bisher über die photochemischen Eigenschaften des Fluors weiß. Auch die Jodfluorverbindungen wurden noch nicht untersucht (Ruff).

H. v. Wartenberg und Klinkott, Zeit. anorg. Ch. **193**, 418 (1930).
A. Glissmann und Schumacher, Zeit. Phys. Chem. **24**, 328 (1934).
O. Ruff, Zeit. angew. Ch. **46**, 739 (1933).

Chlor.

Chlor ist als ein photochemisch sehr aktives Element zu bezeichnen. Alle Chlorierungen und besonders die der organischen Verbindungen werden durch das Licht stark beeinflußt. Wir besitzen eine Reihe von quantitativ untersuchten Lichtreaktionen, bei denen das Chlor als die lichtempfindliche Komponente auftritt. Den meisten der photo-

chemischen Chlorierungen ist eine besondere Erscheinung — die »photochemische Induktion« — eigentümlich. Um diese Erscheinung zu entschleiern, wurden zahlreiche Untersuchungen vorgenommen. Es entstand über diese Erscheinung, die als eine »spezifische Eigenschaft« des Chlors angesehen wurde, eine große Literatur. Die von Luther und Goldberg im Jahre 1906 gemachte Untersuchung hat den Schleier gelüftet, und es ergab sich das einfache Resultat, daß die geheimnisvolle Verzögerung, die im Anfangsstadium der Photochlorierungen auftritt, durch winzige Mengen von Sauerstoff bedingt wird. Sauerstoff (und noch manche andere Stoffe) ist also ein negativer photochemischer Katalysator. Da diese Frage jetzt eine Lösung erhalten hat, so hielt der Verfasser es für unzweckmäßig, die ganze Literatur über sie anzugeben. Ähnlich steht es auch mit der Frage über die »Aktivität« des Chlors bei der Vorbelichtung. Ganz reines Chlor ergibt keine induzierte Aktivität.

Das Chlor zeigt im photochemischen Sinne ein vollständig normales Verhalten. Es reagiert nur so lange, als das von ihm absorbierte Licht einwirkt. Die lichtempfindliche Zone liegt im blauen, violetten und ultravioletten Teile des Spektrums. Der Temperaturkoeffizient im sichtbaren Teile ist gleich 1,45.

Chlor kann in vielen Reaktionen als ein Lichtkatalysator auftreten und ist dabei selbst gegen verschiedene katalytische Einflüsse (besonders gegen Sauerstoff) sehr empfindlich. In den letzten Jahren wird dem Studium der Kinetik verschiedener Chlorierungen im Gaszustande sehr viel Aufmerksamkeit geschenkt, zum Nachteile der Photosynthese organischer Verbindungen.

Reines Chlor.

Nach Versuchen einiger älterer Forscher schien es, daß das vorbestrahlte Chlor seine chemische Aktivität vergrößert. Wie aber schon oben gesagt, ist diese Frage jetzt dahin gelöst, daß verschiedene in sehr winzigen Mengen vorhandene Verunreinigungen und vor allem Sauerstoff und Wasserdampf daran schuld sind. Je reiner das Gas ist, desto normaler ist in jeder Hinsicht sein photochemisches Verhalten.

Auch Ionisation und Kondensationskernbildung konnte Ludlam nicht nachweisen. Nach Kümmel soll Cl bei der Belichtung infolge der Bildung von HCl eine Ionisation ergeben. Le Blanc und Volmer behaupten jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Nach Ludlam sollen die geringsten Spuren von Feuchtigkeit auf die Ionisation des Gases von starkem Einflusse sein. Budde hat gefunden, daß die Lichtabsorption mit einer Volumveränderung verbunden ist. Diese Erscheinung wurde Gegenstand zahlreicher Untersuchungen verschiedener Forscher mit widersprechenden Resultaten. Narayana hat die Be-

dingungen untersucht, unter denen sie auftritt und die vorherigen Arbeiten einer kritischen Diskussion unterzogen. Ähnliche, einander widersprechende Befunde haben auch Radel, Venkataramijah, Wendt, Landauer, Ewing erhalten.

Chlor besitzt stark ausgeprägte lichtkatalytische Eigenschaften. Da sein erster Lichtabsorptionsstreifen größtenteils im sichtbaren Teile des Spektrums liegt und den quantitativen spektrophotometrischen Messungen leicht zugänglich ist, so ist es möglich, seine katalytischen Eigenschaften quantitativ näher zu erforschen. Als charakteristisches Beispiel kann die Lichtzersetzung von Ozon dienen. Ozon zersetzt sich nur unter Einwirkung der äußersten ultravioletten Strahlen, die von ihm absorbiert werden. Fügt man aber Chlor hinzu, so kann sich die Zersetzung bei niedrigen Temperaturen, wo keine Dunkelreaktion stattfindet, auch in blauen und violetten Strahlen, die vom Chlor absorbiert werden, vollziehen (Weigert).

Ähnlich photokatalytisch wirkt Chlor auch auf die SO_3-Bildung aus $SO_2 + O$, die H_2O-Bildung aus $H_2 + O$ und viele andere Reaktionen. Das bei manchen Reaktionen sich bildende Chlor kann auf diese auch als Autokatalysator wirken, wie z. B. bei der Lichtzersetzung von Phosgen $COCl_2$ oder dem Deaconschen Verfahren. Die bekannteste und wohl am meisten untersuchte ist die historisch gewordene Reaktion der Salzsäure-Bildung und -Zersetzung in der Gasphase. Trotz der gewaltigen Literatur ist ihr Mechanismus auch bis heute noch nicht enträtselt worden.

Bei allen Untersuchungen mit den Halogenen muß mehr als irgendwo auf die Reinheit der Präparate, der Gefäße und auf ihre Dichtigkeit geachtet werden. Die Herstellung der ganz katalytisch reinen Substanzen ist überhaupt eine technisch sehr schwere Aufgabe und bei den Halogenen besonders. Die große katalytische Empfindlichkeit dieser Reaktionen hat die Reproduzierbarkeit der Versuche verschiedener Forscher illusorisch gemacht. Über die Schwierigkeiten, die Reaktionskomponenten und die Reaktionsgefäße, d. h. die Wände in erster Linie von jeglichen Spuren von Sauerstoff freizumachen, existiert eine ganze Literatur. Ähnlich steht es auch mit der Eliminierung der Spuren von Feuchtigkeit. Zur Illustration der Schwierigkeiten, die bei den Arbeiten dieser Art auf Schritt und Tritt auftreten, seien hier noch einige charakteristische Beispiele angeführt. Demassieux und Henri haben z. B. gefunden, daß bei ganz reiner HCl die Absorption erst bei 214 $m\mu$ beginnt. Bei gewöhnlicher reiner Säure kann man eine schwache Absorption schon bei 250 $m\mu$ bemerken. Es hat sich herausgestellt, daß die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung sehr geringe Spuren von Brom sind, die mit HCl eine uns noch unbekannte, bisher noch nicht isolierte, labile Verbindung bilden. Brom im

Dampfzustand und in wässeriger Lösung hat bei 241,8 mμ den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 6,3$, in HCl gelöst (0,00055 g pro Liter) erhält man $\varepsilon = 13100$, d. h. es entsteht eine neue Verbindung mit diesem großen Absorptionsvermögen. Auf diese Weise kann man die Reinheit von HCl auf Brom spektrophotometrisch kontrollieren und 0,1 mg Br_2 pro Liter noch gut nachweisen. Da Brom ein starker Katalysator ist, so leuchtet die Wichtigkeit dieses Befundes ein. Weiter bildet die Salzsäure eine Additionsverbindung NOHCl von burgundroter Farbe, die zuerst von Briner und Wroczynski und von Manchot entdeckt wurde. Wie sie auf den Reaktionsverlauf wirkt, ist noch nicht untersucht worden. Schumacher und Stieger fanden, daß Chlor mit dem Glas der Reaktionsgefäße reagiert und darauf einen Beschlag von Siliziumoxychlorid bildet. Da die Gefäßwände auch eine katalytische Wirkung ausüben, so ist dieser Befund ebenfalls von großer Bedeutung. Mit O_2 bildet Chlor die Verbindungen ClO_2 und Cl_2O_6. Jost und Schweitzer, Rodebusch und Klingelhöfer haben durch besondere Versuche mit strömenden Gasen gezeigt, daß die Vereinigung von Cl-Atomen zu Cl_2 durch die Gefäßwände sehr stark katalysiert wird. Nach Rollefson bildet sich bei der Belichtung der Cl_2-Molekel nicht nur 2 Cl, sondern auch Cl_3 (ähnlich der Ozon-Molekel). Nach Baly und Morgan ist die Dissoziationswärme der Reaktion $Cl_3 = Cl_2 + Cl$ gleich 5000 cal pro Mol. Diese Cl_3-Molekel tritt wieder neben Cl_2 und Cl als neue Reaktionskomponente auf.

Wenn man noch berücksichtigt, daß die Glasapparaturen für die Gasreaktionen so kompliziert sind, daß sie einem Glaswolkenkratzer ähnlich sind und deshalb eine große Adsorptionsoberfläche besitzen, die von verschiedenen Verunreinigungen zu reinigen sehr große Ansprüche an die Experimentierkunst des Forschers stellt, so ist es auch kein Wunder, daß jeder Forscher einen anderen Reaktionsmechanismus erhält, den er dann mit seinem eigenen Kettenreaktionsschema zu erklären versucht.

Die Lichtabsorption von Chlor wurde ebenfalls ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Von den Arbeiten neueren Datums seien hier nur die von Kuhn, Elliot, Birge, Cordes, Sponer erwähnt. Die Absorption beginnt bei 450 mμ, erreicht ihr Maximum bei etwa 340 mμ und endet etwa bei 250 mμ. Bei 190 mμ beginnt ein zweiter Absorptionsstreifen mit einem Maximum bei etwa 150 mμ. Weiter wurde die Absorption nicht verfolgt. Ebenso wurde sie auch bei sehr großen Schichtdicken nicht untersucht. Diese Durchlässigkeit zwischen 250 und 200 mμ benutzte Peskoff zur Konstruktion eines Ultraviolettfilters in diesem Spektralgebiete.

E. Baly und Morgan, Nature **133**, 414 (1934).
R. Birge, Phys. Rev. **35**, 133 (1930).
E. Briner und Wroczynski, C. R. **148**, 1508 (1909).

Budde, Ber. Ber. 459 (1871); Jour. prakt. Ch. **7**, 376 (1875); Pogg. Ann. **6**, 477 (1873); Phil. Mag. **42**, 290 (1891).
Cordes und Sponer, Zeit. Phys. **63**, 334 (1930).
Demassieux und Henri, C. R. **193**, 591 (1931).
A. Elliot, Proc. Roy. Soc. **123**, 629 (1929); **127**, 638 (1930).
W. Jost und Schweitzer, Zeit. phys. Chem. **13**, 373 (1931).
G. Kümmel und Wobig, Zeit. Elektroch. **17**, 409 (1911).
H. Kuhn, Zeit. Phys. **39**, 77 (1926).
Le Blanc und Volmer, Zeit. Elektroch. **20**, 494 (1914).
E. Ludlam, Phil. Mag. **23**, 757 (1912); Proc. Roy. Soc. Edinb. **34**, 197 (1919).
W. Manchot, Lieb. Ann. **375**, 314 (1910); Vergl. Tiede, Ber. Ber. **67**, 412 (1934).
T. S. Narayana, Indian Jour. of Phys. **9**, 91, 111, 117, (1934) (mit vollst. Liter. über Buddeeffekt).
N. Peskoff, Jour. russ. ph. ch. Ges. **17**, 928 (1915); vergl. Plotnikow, Zeit. wiss. Phot. **18**, 227 (1919).
Radel, Zeit. phys. Ch. **95**, 378 (1920).
W. Rodebusch und Klingelhöfer, Proc. Nat. Ac. Wash. **18**, 531 (1932); Jour. Amer. Chem. Soc. **55**, 130 (1933).
Rollefson, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 579 (1934).
Schumacher und Stieger, Zeit. phys. Chem. **7**, 369 (1920).
Venkataramijah, Jour. chim. phys. **27**, 74 (1923).
Wendt, Landauer und Ewing, Jour. Amer. Ch. Soc. **44**, 2377 (1922).
F. Weigert, Ann. Phys. **24**, 55, 243 (1907); Zeit. Elektroch. **14**, 591 (1908).

Photochemische Methode der Isotopentrennung.

Da die Lage der Linien des Bandenspektrums auch von der Kernmasse abhängt, müssen in einem Isotopengemisch an Stelle einer Linie mehrere nahe benachbarte auftreten. Solch einen Fall besitzen wir z. B. beim Phosgen. Chlor besitzt Isotopen vom Atomgewicht 35 und 37; es werden daher statt je einer Linie drei vorhanden sein, entsprechend den Verbindungen $COCl_{35}Cl_{35}$, $COCl_{37}Cl_{37}$ und $COCl_{35}Cl_{37}$. Das Intensitätsverhältnis der drei Linien wird von dem Verhältnis der drei Komponenten abhängen. Bei Phosgen beginnt die Absorption von 305 mμ und steigt ständig in der Richtung zu Ultraviolett. Bis zu 275 mμ besitzt sie einen Bandencharakter, dann treten die ersten Anzeichen von Prädissoziation auf, die bei 272 mμ schon stark wird, um dann in die kontinuierliche Absorption überzugehen [1]).

Phosgen besitzt u. a. ein Triplett mit den Wellenlängen (gemessen im Vakuum) 281,896 mμ ($COCl_{37}Cl_{37}$), 281,825 mμ ($COCl_{37}Cl_{35}$) und 281,754 mμ ($COCl_{35}Cl_{35}$). Gelingt es nun, monochromatisches Licht einer Wellenlänge herzustellen, die gerade mit einer der drei Triplettlinien übereinstimmt, so wird dieses nur auf das Phosgen mit dem entsprechenden Chlorisotop wirken und dieses Isotop in Freiheit setzen. Werner Kuhn und Hans Martin haben diesen Weg mit Erfolg

[1]) Henri und Howell, Pr. Roy. Soc. **128**, 178 (1930).
[2]) W. Kuhn und H. Martin, Zeit. phys. Chem. B **21**, 93 (1933); Chem. Zeitg. **58**, 452 (1934).

beschritten. Sie haben Licht des Aluminiumfunkens durch Filter so gereinigt, daß 80% des vom Phosgen absorbierten Lichtes innerhalb einiger Zehntausendstel mμ der Wellenlänge 281,6179 mμ entsprachen. Das fällt ziemlich genau mit der letzten Linie des Tripletts zusammen, die in der Luft die Wellenlänge 281,666 mμ besitzt.

Das bei diesem Prozeß gewonnene Chlor hatte das Atomgewicht 35,430; das ist um 0,025 kleiner als das des gewöhnlichen Chlors 35,455. Es ergab sich also in der Tat eine Anreicherung an Cl_{35}. Daß der Effekt nicht stärker ist, daß also das erhaltene Atomgewicht nicht näher an 35 liegt, hat seinen Grund darin, daß der kontinuierliche Absorptionsuntergrund etwa 76% des Lichtes wegnimmt und die gewöhnliche Zersetzung verursacht, und daß nicht alle Moleküle 35, die das Licht aufnehmen, zerfallen, sondern nur etwa 25% von ihnen. Auf jeden Fall liegt der Effekt aber außerhalb der Versuchsfehler; er beweist somit unzweideutig die Möglichkeit einer photochemischen Trennung der Isotopen. Zur Isolierung des schwereren Chlorisotops wurde die Linie 265,000 mμ des Berylliumfunkens benutzt. In dieser Arbeit wurde auch noch der wichtige Gedanke klar formuliert, daß ein Molekülzerfall nach der Anregung durch das absorbierte Licht auch spontan, ähnlich dem radioaktiven Zerfall, vor sich gehen kann, ohne Zusammenstoß mit einem anderen Molekül, was bisher als nötig angesehen wurde.

Auf Grund ähnlicher Überlegungen haben Hartley[1]), Ponder, Bowen und Merton schon früher dieses Problem zu lösen versucht, aber infolge der noch mangelhaften Versuchsbedingungen negative Resultate erhalten.

Chlorreaktionen.

Man kann die Chlorreaktionen in drei große Gruppen einteilen: Addition, Photolyse und Substitution. Obgleich dabei viele Reaktionen auch rein organischen Charakters sind, so sind sie hier übersichtlichkeitshalber alle vereinigt.

Chlorwasserstoffgas HCl.

Das Chlorwasserstoffgas stellt im Lichte ein photochemisches Gleichgewicht dar:

$$H_2 + Cl_2 \leftrightarrows 2\,HCl.$$

Unter Einwirkung der vom Chlor absorbierten blauen und violetten Strahlen erfolgt die Vereinigung, und unter Einwirkung der äußersten ultravioletten Strahlen (des zweiten Streifens der photochemischen Absorption von Chlor) wird die Zersetzung des Chlor-

[1]) Hartley, Ponder, Bowen und Merton, Phil. Mag. **43**, 430 (1922).

wasserstoffgases in seine Bestandteile bewirkt (Coehn und Wassiljewa, Smits und Aten, D. Berthelot und Gaudechon). Da die Untersuchung im Lichte der Quarzlampe vorgenommen wurde, wodurch eine gleichzeitige Wirkung der sichtbaren und äußersten ultravioletten Strahlen erzielt wird, so stellt sich ein Lichtgleichgewicht ein. Es bildet sich aus reiner Salzsäure etwa 0,25% freies Chlor. Belichtet man aber das Gemisch der beiden Gase, so erfolgt eine Vereinigung der beiden bis zu demselben Prozentgehalt an Chlor. Wären wir imstande, das sichtbare Licht vollständig auszuschalten, so müßte die Zersetzung von HCl unter dem Einfluß der äußersten ultravioletten Strahlen (etwa bei 220 mμ) bis zu Ende vor sich gehen. Diese Reaktion eignet sich sehr gut für eine Demonstration. Man leitet das gasförmige HCl durch einen doppelwandigen Quarzzylinder, der auf die Quarzlampe aufgesetzt ist (s. Fig. 187, Seite 320) und fängt es in einem umgekippten mit KJ-Lösung gefüllten Reagenzglas ab. Oben sammelt sich das H_2-Gas, unten wird das Glas infolge des sich ausscheidenden Jods braun.

Bis zu der Zeit, wo Coehn und Wassiljewa diese Reaktion als photochemisches Gleichgewicht erklärten, war man der Überzeugung, daß es sich hier um einen einseitigen irreversiblen Vorgang der Bildung von HCl handelte.

Die erste Beobachtung, daß ein Gemisch von H_2 und Cl_2 durch das diffuse Licht zur Reaktion gebracht wird und bei Einwirkung des grellen Sonnenlichtes sogar explodiert, wurde von Cruickshank (1801) und Gay-Lussac und Thénard im Jahre 1809 gemacht. Dieses Gemisch wurde auch Chlorknallgas genannt.

Seebeck hat gefunden, daß auf diese Reaktion das blaue, nicht aber das rote Licht einwirkt. Über den Einfluß verschiedener Lichtquellen auf diese Reaktion haben viele Forscher Versuche angestellt: Bunsen-Roscoe — indianisches Weißfeuer, Kohlenoxydgas, Steinkohlengas; Brande-Drummondsches Licht, elektrisches Licht; Schrötter-Lallemand — Magnesiumlicht; Hoffmann — CS_2 + N_2O-Licht usw.

Das Maximum der Wirkung soll nach Favre und Silbermann im indigoblauen Teile des Spektrums liegen. Allmand und Beesley fanden es im Violett. Die Reaktion soll aber noch bis 546 mμ empfindlich sein.

Draper hat den Vorgang näher untersucht und einen besonderen Apparat konstruiert, das sog. „Thitonometer", mit dem er die Intensität der „thitonischen" Strahlen (chemisch aktiven) gemessen hat (1841).

Die erste eingehende Untersuchung wurde von Bunsen und Roscoe (1855) gemacht.

Ihre Versuchsanordnung war die folgende (Fig. 201): In einem Glasgefäß befand sich ein Gemisch von sorgfältig gereinigtem Chlor und Wasserstoff; bis zur Hälfte wurde das Gefäß mit Wasser gefüllt, um die sich bildende Salzsäure zu absorbieren; im Kapillarrohr *ss* befand sich gleichfalls Wasser. Der Zeitverlauf der Reaktion wurde

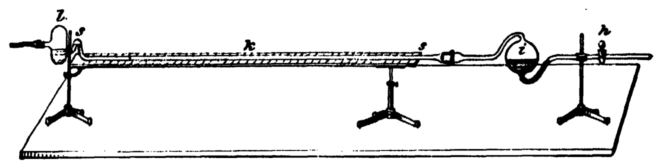


Fig. 201. Salzsäurebildung, Apparatur nach Bunsen und Roscoe.

nach der Volumabnahme bestimmt (nach der Bewegung des Wasserfadens in dem Skalenrohr von *l* nach *i*). Eine Belichtung erfuhr nur derjenige Teil des Gefäßes, der eine Gasmischung enthielt. Das Wasser war vorher mit Chlor gesättigt. Die Versuche ergaben folgendes: anfangs ging die Reaktion sehr langsam vor sich, dann stieg allmählich die Geschwindigkeit bis zu einer gewissen Grenze, von wo an sie konstant blieb, d. h. die Reaktion verlief linear. Diese Anfangsperiode des allmählichen Ansteigens der Geschwindigkeit haben die beiden Gelehrten als „photochemische Induktion" bezeichnet und diese als eine „spezifische" Eigenschaft der Lichtwirkung auf chemische Reaktionen angesehen. Für den Vergleich mit anderen Versuchen wurde der Teil der konstanten Geschwindigkeit genommen, der auch zu Intensitätsmessungen des Lichtes dienen konnte. Die ersten Beobachtungen der Induktionsperiode rühren bereits von Draper, Gay-Lussac und Thénard (1810), Seebeck (1810), Dalton (1811), Cruickshank (1801) her.

Mit der Einstellung der Belichtung hörte die Reaktion auf; bei nochmaliger Belichtung wiederholte sich das Spiel, aber die Induktionsperiode hing sehr von dem Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Versuchen ab; je schneller der zweite dem ersten folgt, desto kürzer ist die Induktionsperiode und umgekehrt; es macht den Eindruck, als ob die Reaktion eine gewisse Zeit haben muß, um sich zuerholen. Diese Erscheinung wurde von Bunsen und Roscoe als „Deduktionsperiode" bezeichnet.

Weiter haben sie gefunden, daß die Lichtabsorption durch Chlor im Reaktionsgemisch größer als die durch reines Chlor ist. Die Differenz der absorbierten Lichtmengen soll zur chemischen Arbeit verwendet werden. Diese Erscheinung wurde von den beiden Forschern als die „photochemische" Extinktion bezeichnet.

Ferner sind verschiedene Beimengungen von großem Einfluß,

so wirkt z. B. Sauerstoff stark hemmend. Der photochemische Effekt ist gleich dem Produkte aus der Lichtstärke und der Zeit $Jt = \text{const.}$ Diese Gesetzmäßigkeit ist als das Resultat der besonderen Versuchsanordnung anzusehen. Das sich bildende Produkt HCl wird durch Wasser absorbiert und somit weggeschafft, und die Konzentration der reagierenden Komponenten bleibt konstant, weil das Wasser den Raum des verschwundenen Wasserstoffs und Chlors einnimmt.

Nach Castle und Brocky soll die Temperatur auf diese Reaktion einen großen Einfluß ausüben; bei — 120° soll die Lichtwirkung schon ohne Einfluß sein (was durch Entfernung der Feuchtigkeitsspuren zu erklären ist).

Eine bedeutende Rolle spielt die Feuchtigkeit. Ganz trocknes Chlorknallgas ist fast lichtbeständig (Pringsheim, Baker, Mellor und Russel, Bevan). Nach Pringsheim soll es sich im stärksten Sonnenlichte mit meßbarer Geschwindigkeit umsetzen, wobei eine besondere Lichterscheinung hervortritt. Nach Budde soll beim Belichten anfänglich eine Ausdehnung stattfinden (der sogenannte Buddeeffekt).

Draper fand, daß das vorbelichtete Chlor auch im Dunkeln beim Vermischen mit Wasserstoff reagiert, d. h. eine Art Aktivierung erfährt (der sogenannte Drapereffekt).

Pringsheim fand, daß die photochemische Induktion von der Farbe des einwirkenden Lichtes unabhängig ist, und daß wahrscheinlich diese Erscheinung nicht als „spezifisch" photochemische Eigenschaft anzusehen ist. Die Erscheinung scheint in der Natur der im Chlorknallgas eintretenden chemischen Prozesse begründet zu sein. Die Menge der sich bildenden Salzsäure ist der Lichtintensität proportional. Beim Belichten soll eine schnell abfallende Vergrößerung des Volums stattfinden. Das Zwischenprodukt, das die photochemische Induktion hervorruft, entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes.

Mellor fand, daß die Induktionsperiode von der Temperatur abhängig ist; je höher diese ist, desto kürzer ist die Periode.

Anderson ist es gelungen, den Buddeeffekt durch geringe Explosionen zu erklären. Näher haben diese Erscheinung verschiedene Forscher wie Weigert und Kellermann (nach der Schlierenmethode), Narayana u. a. untersucht. (Vgl. Kap. „Reines Chlor".)

Bevan fand, daß für lichtchemische Vorgänge die Temperatur auf die gewöhnlichen Reaktionen einen geringen Einfluß ausübt. Für die Chlorknallgasreaktion fand er den Temperaturkoeffizienten zwischen 11° und 60° gleich 1,20; die Werte schwanken von 1,1 bis 1,3 (nach Versuchen von Bunsen und Roscoe berechnet).

Chapman und Burgess deuteten auf den großen Einfluß verschiedener Verunreinigungen, wie O_2, NH_3, die überall in der Laboratoriumsluft vorhanden sind, sowie auf die Induktionsperiode hin und verneinen die Existenz der durch Vorbelichtung entstehenden Aktivität. Dixon bestätigte, daß die Induktion durch Verunreinigung hervorgerufen wird.

Die von Luther und Goldberg (1906) festgestellte Tatsache, daß die photochemische Induktion durch verzögernde Wirkung des Sauerstoffs bei organischen Photochlorierungen zu erklären ist, wurde von Chapman und MacMahon für Chlorknallgas geprüft und bestätigt (1910). Dabei hat sich erwiesen, daß außer Sauerstoff noch folgende oxydierende Beimengungen reaktionsverzögernd wirken: O_3, NO_2, ClO_2, NCl_3 (nicht aber N_2, Cl_2O, N_2O). Die Deduktion wird durch allmähliches Neuhinzutreten von Sauerstoff (infolge der Einwirkung von Cl_2 auf Wasser, Nachdiffusion von den adsorbierenden Oberflächen, Eindringen durch Schliffe, Hähne usw.) erklärt. Die verzögernde Wirkung von NH_3 wurde von Griffith und Norrish durch die Bildung von NCl_3 nach dem Schema: $4\,NH_3 + 3\,Cl_2 = NCl_3 + 3\,NH_4Cl$ erklärt.

M. Wildermann hat sich die Aufgabe gestellt, den Mechanismus dieser Reaktion quantitativ zu erforschen. Er fand auch die Induktionsperiode, den großen Einfluß der Feuchtigkeit und — was für uns sehr wichtig ist — daß diese Reaktion dem Massenwirkungsgesetze folgt. Wildermann hat die Frage aufgestellt, ob die Lichtreaktionen dem Massenwirkungsgesetze oder einem anderen, dem Faradayschen elektrochemischen analogen, folgen. Seine Versuche haben ihn zu der ersten Schlußfolgerung geführt.

Radiumstrahlen rufen im $H_2 + Cl_2$-Gemisch auch eine Reaktionsbeschleunigung hervor (Jorissen und Krüger).

Bodenstein und Dux fanden, daß der Reaktionsverlauf nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$\frac{d(2\,HCl)}{dt} = K\,\frac{J_0(Cl_2)^2}{(O_2)};$$

d. h. proportional der Lichtintensität und dem Quadrate der Chlorkonzentration. Diese Gleichung gilt nur bei größeren H_2-Konzentrationen; bei geringen sind die Verhältnisse verwickelter. Das letztere Ergebnis wurde auch von Chapman und Underhill bestätigt. Sauerstoff wirkt umgekehrt proportional seiner Konzentration.

Im Widerspruch zu anderen Forschern fanden Bodenstein und Dux, daß die Feuchtigkeit keine besondere Rolle bei dieser Reaktion spielt und über 0,004 mm H_2O Druck keinen Einfluß ausübt.

Cordier und Mellor fanden, daß AgCl und $H_2 + Cl_2$ hinter trocknem Cl_2 durch Licht verändert werden, hinter einer Schicht von

feuchtem Cl_2 dagegen nicht, was auf eine Vergrößerung der Lichtabsorption zurückzuführen ist.

M. Le Blanc und M. Volmer fanden, daß bei Bestrahlung des Chlorknallgases durch die Osramlampe keine Ionisation des Gasgemisches eintritt. Erzeugt man Ionen durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, so ergibt sich, daß ein Elektron höchstens 10^4 Molekel zur Vereinigung bringen kann. Die Befunde von Kümmel, daß feuchtes Cl_2 nach Belichtung Elektrizität leitet, sollen fehlerhaft sein.

Bodenstein hat das Abklingen der im Lichte erworbenen Aktivität von Chlor gemessen und gefunden, daß es in etwa $^1/_{1600}$ Sek. erfolgt.

Kalorimetrische Versuche, den Unterschied zwischen belichtetem und unbelichtetem Chlor festzustellen, ergaben keine positiven Resultate (Berthelot, Mellor).

Bevan hat gefunden, daß bei belichtetem feuchten Chlor die Nebelbildung (Kondensationskern) bei geringerer Expansion eintritt als bei unbelichtetem, und er spricht die Vermutung aus, daß dies der primäre Vorgang sei.

Chapman und Burgess haben die Prüfung der von Bunsen-Roscoe gefundenen Extinktionserscheinung nochmals unternommen und dabei gefunden, daß kein Unterschied der Lichtabsorption bei belichtetem und unbelichtetem Chlorknallgas zu konstatieren ist.

Das Versuchsmaterial über die Chlorknallgasreaktion wurde immer umfangreicher, ergab aber trotzdem kein einheitliches Bild; die Angaben mancher Forscher erscheinen mitunter sehr widersprechend.

Eine Klärung fand nur die Erscheinung der Induktion. Die Induktion, diese photochemische Sphinx, deren Enträtselung vielen Forschern so viel Mühe und Arbeit gekostet hat, hat sich einfach als eine negative Katalyse durch Sauerstoff und manche andere Stoffe erwiesen. Diese verzögernde Wirkung des Sauerstoffs ist den meisten Photochlorierungen eigentümlich.

Dadurch findet die alte praktische Laboratoriumsregel, daß das Kochen am Fenster die Photochlorierung begünstigt, ihre Erklärung. Eine sehr große Zahl der Forscher hat sich seit vielen Dezennien mit dieser hemmenden, sagen wir besser negativ katalytischen Wirkung des Sauerstoffs beschäftigt.

Über den Einfluß der Spuren von Wasserdampf auf die Vereinigung von $H_2 + Cl_2$ besteht eine große Literatur. Die meisten Forscher sind der Ansicht, daß H_2O immer beschleunigend wirkt und daß ein ganz trocknes Gemisch auch im stärksten Licht nicht explodiert. Es sind auch vereinzelte Ansichten vorhanden, daß die Bedeutung der Feuchtigkeitswirkung überschätzt wird. Zur Orientierung über diese Frage seien hier nur die Arbeiten von Bodenstein, Baker, Allmand,

Rollefson erwähnt. Interessant ist der Befund von Coehn und seinen Mitarbeitern, daß das ganz trockne $H_2 + Cl_2$-Gemisch nur im sichtbaren Licht nicht reagiert. Im Wellengebiete unter 254 mμ geht die Reaktion vor sich, aber dafür bleibt die Reaktion der HCl-Zersetzung aus.

Also einstimmig, bis auf Bodenstein und Dux, lauten die Angaben, daß der Wasserdampf stark beschleunigend auf die Reaktion einwirkt, also als positiver Katalysator auftritt. A. Smits behauptet, daß Bodenstein, Coehn, Tramm und andere Forscher nicht den Trocknungsgrad erreicht hatten, den Baker seinerzeit erreicht hatte. Darauf seien alle Unstimmigkeiten betreffs der Erklärung des Mechanismus der Reaktion zurückzuführen.

Daß bei niedrigen Temperaturen die Reaktion fast ganz aufhört, ist wohl erstens durch den direkten Einfluß der Temperatur auf die Reaktion und zweitens durch die starke Verminderung der Konzentration des positiven Katalysators — des Wasserdampfes — zu erklären.

Die Notwendigkeit des Vorhandenseins des Wasserdampfes führt sogleich Komplikationen mit sich. Einerseits ist er ein positiver Katalysator, andererseits wird er durch Chlor unter Bildung des Sauerstoffs — des negativen Katalysators — zersetzt. Von diesen Spuren von Sauerstoff sich zu befreien, ist technisch eine sehr schwer lösbare, bisher noch ungelöste Aufgabe. Die bisherigen Methoden sind rein physikalischen Charakters und gründen sich auf das lange Durchleiten der reinen Gase durch den Reaktionsapparat. Bei Bodenstein z. B. dauerte dieses Durchleiten viele Monate, um alle Spuren von Sauerstoff zu vertreiben. Dabei muß man aber bedenken, daß bei den jetzigen Methoden der Chlor- und Wasserstofferzeugung immer Spuren von Sauerstoff sich bilden können. Aus diesem Grunde scheint es dem Verfasser zweckmäßiger, einen anderen Weg einzuschlagen; man könnte versuchen, auf chemischem Wege die schädlichen Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Das kann z. B. auf die Weise geschehen, daß man das Chlor durch Metallchloride, die sehr beständige Oxychloride bilden, wie z. B. die Chloride von Vanadium, Wolfram, Uran, Molybdän usw., durchleitet. Es müssen solche Verbindungen genommen werden, bei denen Sauerstoff imstande ist, Chlor aus den Chloriden unter Bildung von Oxychloriden zu verdrängen. Man kann eventuell die Verbindungen auch direkt in das Reaktionsgemisch bringen, was z. B. bei den Photochlorierungen in flüssiger Phase sehr bequem ist. Dann müssen diese Verbindungen als starke positive Katalysatoren auftreten. Ein systematisches Studium dieser Frage wäre sehr erwünscht.

Nach unserer Theorie muß sich für den Verlauf der Chlorreaktion

folgendes Bild ergeben. Bei sehr starken Konzentrationen muß sich der Reaktionsverlauf in bezug auf Chlor dem linearen nähern, bei schwachen muß das Chlor, falls seine Molekel als Cl_2 angenommen wird, nach der zweiten Ordnung reagieren. Wird die eine Komponente in großem Überschusse genommen und wird das Reaktionsprodukt weggeschafft, wie es bei der Bunsenschen Versuchsanordnung der Fall ist, so muß sich der Reaktionsverlauf linear gestalten, was auch tatsächlich der Fall ist. In der letzten Zeit ist eine große Zahl Arbeiten erschienen, die versuchen, durch Kombination verschiedenartigster Kettenreaktionen den Mechanismus zu erklären. Jeder Autor hat sein eigenes Schema, das er für richtig hält. Es ist vorläufig nicht zu ersehen, daß alle diese Schemata gegen irgendein wahrscheinlichstes konvergieren. Dem Gleichgewichtszustand wird auch jetzt noch zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Dieses Gleichgewicht ist ein typisches Lichtgleichgewicht, das von beiden Seiten mit Hilfe verschiedener Wellenlängen erreicht und reguliert wird.

Übersichtlichkeitshalber sind alle Gleichgewichte in einer Tabelle 60 zusammengestellt.

Tabelle 60.

Langwelliges Licht		Kurzwelliges Licht
$H_2 + Cl_2$	$\rightleftarrows$	$2HCl$
$H_2 + Br_2$	$\rightleftarrows$	$2HBr$
$2HJ$	$\rightleftarrows$	$H_2 + J_2$
$SO_2 + O$	$\rightleftarrows$	SO_3
$CO + O$	$\rightleftarrows$	CO_2
$CO + Cl_2$	$\rightleftarrows$	$COCl_2$
$2H_2 + O_2$	$\rightleftarrows$	$2H_2O$
$2NH_3$	$\rightleftarrows$	$N_2 + 3H_2$
$2O_3$	$\rightleftarrows$	$3O_2$.

Diese Gleichgewichte werden durch die Strahlen längerer Wellenlängen in arbeitleistender und durch die kürzeren in arbeitspeichernder Richtung hin verschoben. Der Temperaturkoeffizient der beiden Vorgänge ist fast bei allen Reaktionen klein, und deshalb erfolgt fast keine Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Temperatur. Diese Lichtgleichgewichte finden auch bei tieferen Temperaturen statt, wo die Geschwindigkeit der Einstellung der Dunkelgleichgewichte schon sehr gering ist. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein Dunkelgleichgewicht ein, das durch das Licht verschoben wird. Die Verschiebung kann dabei nur durch irgendeine Strahlenart stattfinden. Die längeren Wellen verschieben es in die arbeitleistende, die kürzeren in die arbeitspeichernde Richtung.

Da die Halogene der 7. Gruppe des periodischen Systems angehören und in ihrem photochemischen Verhalten weitgehend ähnlich sind, so müßte man auch im Gleichgewichtszustande weitgehende

Analogien erwarten. Das trifft auch in der Tat zu, wie aus der Arbeit von Coehn und Stuckardt zu ersehen ist. Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich am besten durch die folgende Tabelle 61 veranschaulichen.

Tabelle 61.

Das einwirkende Licht hatte eine Wellenlänge

	über 220 mμ		über 250 mμ		über 300 mμ	
	Zersetzung	Bildung	Zersetzung	Bildung	Zersetzung	Bildung
HCl	0,42%	99,58%	0	100%	0	100%
HBr	100%	0	20,0%	80%	0	100%
HJ	92,3%	7,6%	100%	0	100%	0

Es wirken also die äußersten ultravioletten Strahlen den längeren entgegengesetzt. Man kann sich diese Erscheinungen auf die Weise erklären, daß die Halogene zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzen, von denen der eine bei 220 mμ und der andere bei längeren Wellen liegt. Der Streifen der kürzeren Wellen bewirkt die arbeitaufspeichernde Reaktion und der der längeren die arbeitleistende. Das Einstellen des Gleichgewichtes beruht darauf, daß man die längeren Wellen nicht ausschalten kann. Wäre das kurzwellige Licht allein vorhanden, so müßte die Zersetzung von HCl bis zu Ende gehen. Bei Bromwasserstoff ist die Bildungstendenz viel schwächer, und darum tritt eine vollständige Zersetzung ein. Ähnlich verhält sich auch HJ.

Es wäre von großem Interesse, diese Reaktionen in monochromatischem Lichte verschiedener Wellenlängen einer eingehenden quantitativen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Chlorwasserstoffbildung gehört, wie gesagt, praktisch zu den reinen Lichtgleichgewichten, die durch Strahlen verschiedener Wellenlängen reguliert werden. Die längeren Wellenlängen bewirken eine Vereinigung von Chlor und Wasserstoff und die kürzeren eine Zersetzung von HCl in ihre Bestandteile, wie es A. Coehn und Wassiljewa bewiesen haben. Fehlen aber die kürzeren Strahlen, so erfolgt im sichtbaren Lichte eine vollständige Vereinigung der beiden Gase, und wir haben es mit einer irreversiblen, arbeitleistenden Reaktion zu tun.

Auch betreffs der Intensitätswirkung herrscht keine Einigkeit. So finden Draper, Chapman, Kornfeld und Müller, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Spuren von O_2 der Intensität in der ersten Potenz proportional ist; Baly und Barker bekommen den Exponenten kleiner als eins; bei Dhar und Bhattacharya

schwankt er je nach der Lichtstärke von $^1/_4$ bis $^3/_2$ und bei Marshall von $^4/_3$ bis $^3/_2$.

Kokotschaschwili hat die Intensitätswirkung mit Hilfe von Mg-Pulver-Verpuffungen studiert. Ebenso verworren ist auch das Bild über die Grenzzone der Photoaktivität dieses Reaktionsgemisches. Nach Weigert liegt sie bei 590 mμ, nach Dhar und Bhagwat bei 665 mμ, schwache Wirkung soll man sogar noch bei 770 mμ erhalten. · Theoretisch müßte die Wirkungsgrenze bei 1000 mμ liegen.

Lawrow und Sagulin haben die Explosion von $H_2 + Cl_2$ bei Belichtung studiert und eine Beziehung zwischen dem kritischen Druck, bei dem die Explosion eintritt, und der Lichtintensität gefunden.

Bateman und Allmand haben die Quantenausbeute in den Wellenintervallen 540—500 mμ, 500—400 mμ und 400—290 mμ bestimmt und ein „Maximum" bei 500—400 mμ gefunden.

Die Quantenausbeuten haben noch gemessen: Allmand und Beesley, Norrish und Ritchie und Hertel. Die Messungen wurden von 254 bis 546 mμ ausgeführt und haben keine übereinstimmenden Resultate ergeben.

Sehr interessant ist auch der Befund von Hertel, daß der Temperaturkoeffizient im blauen Gebiete des Spektrums (Bandenabsorption) gleich 1,48, im ultravioletten Teil (kontinuierliche Absorption) gleich 1,3 und bei Zusatz von Spuren von O_2 gleich 1,2 ist (S. 238.).

Rollefson hat die Reaktionsgeschwindigkeit mit den beiden Wasserstoffisotopen gemessen und gefunden, daß der schwere Wasserstoff (Deuterium) viel langsamer reagiert als der leichte.

Zum Schluß könnte man noch darauf hinweisen, daß die Oxydation der Salzsäure $2HCl + O = H_2O + Cl_2$ (Deaconprozeß) durch das Licht auch beschleunigt wird (Richardson). Nach Thiele soll dieser Prozeß auch beim stärksten Trocknen der Gase stattfinden. Da aber das Chlorwasser ebenfalls durch das Licht zersetzt wird, so ist zu erwarten, daß das Gemisch $H_2O + Cl_2$ auch in der Gasphase photoaktiv ist, d. h. daß wir auch hier ein photochemisches Gleichgewicht $2HCl + O \rightleftarrows H_2O + Cl_2$ vor uns haben, das von verschiedenen Wellenlängen reguliert wird.

Chlorwasserstoff.

Allmand u. Mitarb., Nature, **130**, 927 (1932); **123**, 164 (1929); **131**, 656 (1933); Jour. Chem. Soc. 2694, 2709 (1930); 157 (1934).
Baly u. Barker, Jour. Chem. Soc. **119**, 653 (1921).
J. Bateman u. Allmand, Jour. Chem. Soc. 157 (1934).
Baker, Nature, **131**, 87 (1933); Jour. Chem. Soc. **127**, 1990 (1925).
D. Berthelot u. Gaudechon, C. R. **156**, 889 (1913).
Bevan, Proc. Roy. Soc. **72**, 5 (1903); Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 398 (1904).

Bodenstein u. Mitarb. Zeit. phys. Chem. **85**, 297, 329 (1913); **110**, 399 (1924); **20**, 420, 451 (1933); **11**, 253 (1930); **20**, 451 (1933); Preuß. Ak. 335 (1933); Zeit. Elektroch. **22**, 202, 255 (1916).
Brande, Schrötter, Lallemand, Jahresb. Chem. 96 (1865).
Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **96**, 373 (1855); **100**, 193, 483 (1857); **101**, 32, 237, 275 (1857); **108**, 193 (1859); **117**, 531 (1862); Ostwald's Klassiker Nr. 34 u. 38 (1892).
Castle u. Brocky, Eders Jahrb. 467 (1898).
D. u. M. Chapman u. Mitarb. Jour. Chem. Soc. **89**, 1399 (1906); **95**, 135, 959, 1717 (1909); **97**, 845 (1910); **103**, 496 (1913); **115**, 1264 (1919); **123**, 3062 (1923); **125**, 1521 (1924); **89**, 1402 (1906); **97**, 845 (1909); 3233 (1928); 743 (1933); Far. Soc. **21**, 547 (1925). Proc. Roy. Soc. **74**, 400 (1905).
A. Coehn u. Mitarb. Ber. Ber. **42**, 3813 (1909); **54**, 1 148 (1921); **56**, 458, 696 (1923); **59**, 1714 (1926); Zeit. phys. Chem. **91**, 722 (1916); Naturwiss. **14**, 299 (1926).
Cordier, Wien. Monatsh. **21**, 680 (1900).
W. Cruickshank, Nicholson's Jour. **5**, 202 (1801).
N. Dhar u. Mitarb., Jour. phys. Chem. **28**, 948 (1924); Zeit. anorg .Chem. **159**, 103 (1926); **190**, 418 (1930); Indian Jour. Chem. Soc. **6**, 451 (1929); Jour. chim. phys. **26**, 506 (1929).
Draper, Phil. Mag. **19**, 195 (1841); **23**, 401 (1843); **25**, 237 (1844); **26**, 473 (1845); **27**, 327 (1845).
Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. **37**, 497 (1853).
Gay-Lussac u. Thénard, Rech. phys. Chim., Paris, I, 311; II. 128 (1811).
Hertel, Zeit. phys. Chem. **15**, 325 (1932); **14**, 443 (1931).
J. Griffith u. R. Norrish, Proc. Roy. Soc. **147**, 140 (1934), **135**, 69 (1932); **130**, 591 (1931).
Hoffmann, Moderne Chem. (1871).
W. Janssen u. Mitarb. Ber. Ber. **39**, 2093 (1906).
Kokotschaschwili, Zeit. phys. Chem. **23**, 931 (1933).
G. Kornfeld u. Müller, Zeit. phys. Chem. **117**, 242 (1925).
P. Lawrow u. Sagulin, Acta physicoch. (russ.). I, 979 (1935).
R. Luther u. Goldberg, Zeit. phys. Chem. **56**, 43 (1906).
Marshall, Jour. phys. Chem. **29**, 1453 (1925); **30**, 75 1 (1926); Amer. Elektroch. Soc. **49**, 143 (1926).
J. Mellor u. Mit., Proc. chem. Soc. **20**, 53, 140, 196 (1904); Jour. Chem. Soc. **81**, 414, 1272 (1902).
Norrish und Ritchie, Proc. Roy. Soc. **140**, 713 (1933).
E. Pringsheim, Ann. phys. Chem. **32**, 387 (1887).
Richardson, Jour. Chem. Soc. **81**, 801 (1887).
Rollefson u. Mitarb. Jour. Amer. Chem. Soc. **54**, 170 (1932); **55**, 760 (1933); **56**, 327 (1934); **52**, 2793 (1930); **51**, 770 (1929); Jour. Chem. phys. **2**, 144 (1934).
A. Smits, Zeit. phys. Chem. B. **28**, 31 (1935); A. **172**, 1 (1935).
A. Smits u. Aten, Zeit. Elektroch. **16**, 264 (1910).
Thiele, Herm., Ber. Ber. **40**, 4914 (1907).
Tramm, Zeit. phys. Chem. **105**, 98 (1923).
F. Weigert u. Mitarb., Zeit. phys. Chem. **120**, 215 (1926); **106**, 407 (1923); **131**, 267 (1928); **107**, 1 (1923); Ann. Phys. **24**, 243 (1907).
M. Wildermann, Zeit. phys. Chem. **41**, 87 (1902); **42**, 257 (1903).

Phosgen $COCl_2$.

Kohlenoxyd CO verbindet sich im Lichte mit Chlor zu Phosgen $COCl_2$ (Davy, 1812). Im ultravioletten Lichte erfolgt dagegen ein

Zerfall von Phosgen in seine Bestandteile CO und Cl_2. Somit stellt diese Reaktion ein photochemisches Gleichgewicht dar (Weigert, Coehn):

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2.$$

Die Kinetik der Phosgenbildung wurde zuerst von Wildermann, dann von Chapman mit Gee eingehend untersucht. Sie fanden eine Induktionsperiode, hemmende Wirkung der Luft und die stark beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit. Nach ihrem photochemischen Verhalten ist diese Reaktion der Chlorknallgasreaktion weitgehend ähnlich. Dyson und Harden (1903) untersuchten die Reaktion ebenfalls und bestätigten die früheren Befunde.

Phosgen hat in der gewöhnlichen Technik bei der Herstellung von Farbstoffen und anderen Produkten des chemischen Marktes sowie in der Kriegstechnik als Kampfgas eine große Anwendung und Verbreitung gefunden. Aus diesem Grunde wäre die Ausarbeitung eines praktischen und billigen Verfahrens zur technischen Herstellung von Phosgen auf photochemischem Wege sehr erwünscht.

Ähnliche Versuche wurden auch im Laboratoriumsmaßstabe von T. Wilm und G. Wischin sowie von A. Nasaroff gemacht.

Man kann Phosgen auf photochemischem Wege auch durch Chlorieren von Formaldehyd (Titschenko):

$$HCOH + 2Cl_2 = 2HCl + COCl_2$$

oder aus Trioxymethylen herstellen.

Mit Wasser zersetzt sich Phosgen sehr leicht nach der Gleichung:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Als Gegengift kann Urotropin mit Erfolg benutzt werden.

Mit Jod verbindet sich CO im Lichte nicht (Schiel).

Coehn hat die Zersetzung von $COCl_2$ bei gewöhnlichen Temperaturen unter dem Einflusse der Quarzlampenstrahlen untersucht und eine Zersetzung bis 4% konstatiert. Nach ihm soll das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichbar sein. Die längeren Wellen wirken auf die Bildung von $COCl_2$ beschleunigend und die kürzeren zersetzend.

In der letzten Zeit wurde der Ergründung des Mechanismus der Phosgenbildung unter Zuhilfenahme der Kettenreaktion besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Der Gleichgesichtszustand wurde auch hier nicht genügend untersucht. Das Spektrum besteht nach Henri und Howell aus drei Teilen: a) von 305 bis 275 mμ feine Banden mit scharfen Kanten, b) von 275 bis 238 mμ diffuse Banden und c) von 238 mμ und weiter kontinuierliche Absorption. In allen drei Teilen erfolgt die Zersetzung von $COCl_2$. Im a-Gebiete findet man keine Fluoreszenz, vielleicht infolge zu starker Selbstauslöschung. Die Feinstruktur des Spektrums wurde, wie wir gesehen haben (S. 477), zur photochemischen Trennung der Chlorisotopen verwendet.

Die geringsten Verunreinigungen, besonders von Hahnfett, O_2, H_2O usw., wirken stark störend auf den Reaktionsverlauf. Man erhält ein ähnlich verworrenes Bild wie bei der $H_2 + Cl_2$-Reaktion. Nach Almasy und Wagner-Jauregg ist der Temperaturkoeffizient mit Wellenlänge und Temperatur variabel. Die Reaktionsordnung variiert ebenfalls mit der Temperatur. Kassel findet, daß die Reaktionskette von Montgomery und Rollefson für $COCl_2$-Zerfall nicht richtig ist. Die beiden letzten Forscher sowie Baly und Morgan fügen ein wenig H_2 hinzu und untersuchen kinetisch den Verlauf der Reaktion $CO + Cl_2 + H_2$. Sie finden, daß sich intermediär Cl_3 bilden muß. Zwischen Rollefson einerseits und Bodenstein, Schumacher, Brenschede andererseits ist eine Meinungsverschiedenheit betreffs der Erklärung des Mechanismus der Reaktion $CO + Cl_2 + H_2$ entstanden. Phosgen reagiert mit KJ bei erhöhter Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit nach der Gleichung $COCl_2 + 2KJ = 2KCl + CO + J_2$ (Delepine).

Phosgen kann sich auch bei der Oxydation von Chloroform nach der Gleichung

$$2CHCl_3 + O_2 = 2COCl_2 + 2HCl$$

bilden, wobei Chlor als Sensibilisator wirken kann. Diese sensibilisierende Wirkung haben Chapman, Schumacher und Wolf näher untersucht und gefunden, daß der kinetische Verlauf nach der Gleichung:

$$+\frac{d(COCl_2)}{dt} = K(CHCl_3)^{1/2}\ I\ (\text{abs.})$$

sich vollzieht.

Phosgen $COCl_2$.

Almasy u. Wagner-Jauregg, Zeit. phys. Ch. **19**, 405 (1932).
E. Baly u. Morgan, Nature **133**, 414 (1934).
M. Bodenstein und Mitarb. Preuß. Ak. **13**, 104 (1926); Zeit. phys. Chem. **66**, 437 (1908); **110**, 399 (1924); **130**, 253, 942 (1927); **131**, 153 (1928); **3**, 549 (1929); **28**, 81 (1935) Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **41**, 585 (1922).
Coehn u. Mitarb.; Ber. Ber. **43**, 130 (1910); Jahrb. Rad. **7**, 627 (1910).
D. Chapman u. Gee, Jour. Chem. Soc. **99**, 1726 (1911).
A. Chapman, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 818 (1934).
Davy, Phil. Trans. **30**, 144 (1812).
Dyson u. Harden, Jour. Chem. Soc. **83**, 210 (1903).
M. Delepine, Bull. Soc. chim. Fr. **27**, 283 (1920).
Henri u. Howell, Proc. Roy. Soc. **128**, 178 (1930).
L. Kassel, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 243 (1934).
A. Nasaroff, Unver. Vers. 1916 aus dem Mosk. Inst. d. Verfassers.
Rollefson u. Mitarb., Jour. Amer. Chem. Soc. **52**, 500 (1930); **54**, 170 (1932); **55**, 142, 148, 4025 (1933); **56** 579, 1089 (1934); Far. Soc. **27**, 485 (1931).
Schiel, Ann. Chem. Sup. **2**, 311 (1862—3).
Schumacher u. Mitarb., Zeit. phys. Chem. **129**, 241 (1927); **13**, 157, 169 (1931); **25**, 161 (1934); **26**, 453 (1934); Jour. Am. Ch. Soc. **52**, 3132 (1930).

Tischenko, Jour. russ. ph. Ch. Ges. I, 479 (1887).
Weigert, Ann. Phys. **24**, 55 (1907).
Wildermann, Zeit. phys. Chem. **42**, 257 (1903); **41**, 87 (1902); Phil. Trans. 199, 337 (1902).
T. Wilm u. Wischin, Ann. Chem. **147**, 150 (1868).

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2.

Die Chlorierung von SO_2 stellt, ähnlich dem Phosgen, ein Lichtgleichgewicht von der Form:

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$$

dar, das ebenfalls von verschiedenen Wellenlängen reguliert wird. Die Bildung erfolgt in dem von Chlor absorbierten sichtbaren Licht und die Zersetzung durch das äußerste Ultraviolett. Das von SO_2 absorbierte Licht soll auf diese Reaktion ohne Einfluß sein. Die Reaktion wird zugleich von einer Zersetzung des SO_2 selbst begleitet, und es entstehen noch andere Produkte, die nicht näher untersucht worden sind. Ganz trockene Gemische sollen im sichtbaren Licht nicht reagieren (Coehn und Tramm, Le-Blanc, Andrich und Kangro).

Diese Reaktion war schon Regnault bekannt und wurde von Melsens zur fabrikmäßigen Darstellung angewandt.

Coehn u. Tramm, Ber. Ber. **56**, 458 (1923).
Leblanc, Andrich u. Kangro, Zeit. Elektroch. **25**, 229 (1919).
Melsens, Com. rend. **76**, 92 (1873).
M. Trautz, Zeit. Elektroch. **21**, 329 (1915).

Addition an $R_1R_2C = CR_3R_4$.

Die Verbindungen vom Typus des Äthylens, in dem die Wasserstoffe durch verschiedene Radikale ersetzt sind, addieren Chlor im Dunkeln oder im Licht. Je kleiner die Zahl der Radikale ist, desto leichter und vollständiger wird die Addition auch im Dunkeln vollzogen; bei schwereren Radikalen und größerer Zahl bedarf es schon der Hilfe des Lichtes. Bei manchen Verbindungen erfolgt die Addition überhaupt nur im Lichte. Diese Reaktionsklasse stellt zugleich auch Dunkellichtgleichgewichte dar. Am eingehendsten sind die Addierungen beim Brom untersucht worden (s. S. 512). An manche Derivate wird auch SO_2 angelagert (Mathews und Elder).

Mathews u. Elder, Britt. Pat. 11635 (1914).

Zimtsäure.

Die Zimtsäure addiert Chlor sehr langsam auch im Dunkeln nach dem Schema:

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown & & \diagup H \\ & C = C & \\ H\diagup & & \diagdown COOH\end{matrix} + Cl_2 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5\diagdown & & \diagup H \\ & CCl—CCl & \\ H\diagup & & \diagdown COOH\end{matrix}$$

Im Lichte geht die Reaktion bedeutend schneller. Zuerst wurde von Nasaroff ihr Temperaturkoeffizient im blauen Licht in CCl_4 als Lösungsmittel gleich 1,4 gefunden. Als Lichtquelle diente die Uviollampe. Basu hat die Kinetik näher untersucht und gefunden, daß beim Überschuß der Zimtsäure der Verlauf monomolekular ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich mit der Säurekonzentration sehr wenig und ist der Lichtintensität proportional. Nach Berthoud und Porret dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität und der Temperaturkoeffizient gleich 1,5. Die Untersuchung wurde in Glasgefäßen mit Quarzlampenlicht ausgeführt. Von Plotnikow wurde die Chloraddition an α-Phenylzimtsäurenitril untersucht, wobei sich herausstellte, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear in bezug auf die Chlorabnahme und unabhängig von der Nitrilkonzentration verläuft.

K. Basu, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 341 (1929).
Berthoud u. Porret, Helv. Chim. Acta. **17**, 237 (1934).
A. Nasaroff, Zeit. wiss. Photogr. **18**, 231 (1919).
J. Plotnikow, Petersb. Akad. 819 (1917); Zeit. wiss. Photog. **19**, 22 (1919).

Tetrachloräthylen.

Chlor wird von Tetrachloräthylen unter Bildung von Hexachloräthan angelagert:

$$\mathrm{Cl_2C{=}CCl_2 + Cl_2 \rightarrow Cl{-}CCl_2{-}CCl_2{-}Cl.}$$

Diese Reaktion war schon Faraday bekannt. Dickinson und Leermakers haben die Kinetik in CCl_4 untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus dem absorbierten Licht verläuft. Anwesenheit von Spuren von O_2 verhindert die Anlagerung vollständig. Bei Gegenwart von Sauerstoff erfolgt die Oxydation unter Bildung von Trichlorazetylchlorid (87%) und $COCl_2$. Chlor wirkt bei dieser Reaktion als Sensibilisator. Die Reaktion wurde bei 436 mμ und bei weißem Lichte untersucht. Die Quantenausbeute wurde bis zu 30 000% gefunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Wurzel aus der Lichtintensität, der Cl_2-Konzentration und unabhängig von der O_2-Konzentration. (Dickinson und Carrico).

R. Dickinson u. Leermakers, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 3853, 4648 (1932).
R. Dickinson u. J. Carrico, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 1473 (1934).
E. Müller u. Luber, Chem. Ber. **65**, 985 (1932).

Azetylen CH:CH.

Azetylen verbindet sich mit Chlor anfangs zu Dichloräthylen $CH{:}CH + Cl_2 = CHCl : CHCl$; dann erfolgt die weitere Addition

$CHCl : CHCl + Cl_2 \rightarrow CHCl_2—CHCl_2$. Die Additionen erfolgen auch im Dunkeln. Das Licht wirkt hier nur beschleunigend (Römer).

Die technische Herstellung von Azetylentetrachlorkohlenstoff wurde von Lindholm patentiert.

Römer, Lieb. Ann. **233**, 172 (1886).
Lindholm, A. P. 831 725; E. P. 22 094; Fr. P. 358 146.

Substitution.

Methan CH_4.

Sumpfgas CH_4 reagiert im Licht sehr energisch mit Chlor. Je nach den Versuchsbedingungen (Konzentrations- und Temperaturverhältnissen, Belichtungsdauer, Lichtintensität usw.) erfolgt die Substitution im Sinne der Wasserstoffverdrängung mehr oder weniger vollständig. Schematisch können wir uns die verschiedenen Teilreaktionen auf folgende Weise vorstellen:

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl$ (Methylchlorid),
$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow 2HCl + CH_2Cl_2$ (Methylenchlorid),
$CH_4 + 3Cl_2 \rightarrow 3HCl + CHCl_3$ (Chloroform),
$CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow 4HCl + CCl_4$ (Tetrachlorkohlenstoff),
$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow 4HCl + C$ (Kohle, bei starker Bel. unter Explosion).

In Wirklichkeit verlaufen die Vorgänge ganz anders. Die Zersetzung erfolgt stufenweise. Das sich bildende Methylchlorid zersetzt sich z. B. seinerseits weiter in Methylenchlorid und dieses gleichzeitig in Chloroform; das letztere reagiert auch direkt mit Chlor nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl,$$

was seinerzeit schon A. Hoffmann festgestellt hat.

Somit verläuft eine Reihe von Reaktionen gleichzeitig, und der gesamte Reaktionsverlauf ist dementsprechend sehr kompliziert. Zusatz von O_2 hemmt, Zusatz von H_2 begünstigt den Prozeß. Padovani und Magalti haben versucht, diese Verhältnisse quantitativ zu fassen, indem sie ein strömendes Gemisch von $CH_4 + Cl_2$ mit Hg-Licht belichteten. Coehn und Cordes haben die Kinetik bei 436 $m\mu$ im Temperaturintervalle von 100^0 bis 170^0 näher untersucht. Es bilden sich sukzessiv die oben angegebenen Chlorderivate, aber kein C_2Cl_6. Diese Reaktion ergibt eine Induktionsperiode und wird stark von verschiedenen Verunreinigungen beeinflußt. Eine Reihe anderer Forscher hat sich mit diesem Problem beschäftigt. Da Methan als Grubengas in vielen Gegenden direkt aus der Erde oder als Nebenprodukt bei vielen Fabrikationen gewonnen wird, so wäre ein gründliches Erforschen der Reaktion zwecks technischer Anwendung sehr erwünscht.

Nebenbei sei bemerkt, daß ein Bromieren des Methans im Licht bisher nicht gelungen ist. Es sind schon technische Methoden im Fabrikmaßstab zur Herstellung verschiedener Chlorierungsprodukte ausgearbeitet worden. Beschreibung s. bei Ellis und Wells, The Chem. Action of Ultraviolet Rays, S. 195—219, New-York (1925).

A. Hoffmann, (1860), s. Margosches — das CCl_4, Stuttgart (1905).
Coehn u. Cordes, Zeit. phys. Chem. B. **9**, 1 (1930).
Padovani u. Magalti, Gazz. chim. ital. indus. appl. **15**, 1 (1933).

Äthan, Propan und zyklische Verbindungen.

Äthan und Propan werden ebenfalls sukzessiv chloriert. Hauptsächlich bilden sich Äthylchlorid CH_3CH_2Cl bzw. Propylchlorid C_3H_7Cl (Römer). Auch die höheren Homologen der Paraffinreihe werden leicht chloriert. Meist wird als Lösungsmittel CCl_4 genommen.

Zyklopropan reagiert mit Chlor im Dunkeln gar nicht, dagegen im Licht sehr heftig unter Bildung von

$CH_2 — CH_2$ \ / CCl_2 als Hauptprodukt und $CH_2 — CH_2$ \ / $CHCl$ als Nebenprodukt.

Es bilden sich auch Chlorierungsprodukte mit offenen Ketten, aber in sehr geringen Mengen.

Die Kinetik der Chlorierung des Zyklohexans in CCl_4 wurde von Basu näher untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Lichtintensität proportional und von der Cl_2-Konzentration unabhängig. (Markownikow, Schorlemmer, Böhringer, Römer, Gustavson, Pusch, Noddack, Basu u. a.)

Basu, Indian Jour. Chem. Soc. **6**, 691 (1929).
Böhringer, D. R. P. Nr. 258 156 (1913).
Gustavson, Jour. prakt. Chem. **42**, 495 (1894); **43**, 396 (1891); **50**, 580 (1894).
Markownikow, Ann. Chem. **302**, 9 (1868); **341**, 131 (1905).
Noddack, Zeit. Elektroch. **27**, 359 (1921).
L. Pusch, Zeit. Elektroch. **24**, 336 (1918).
Römer, Ann. Chem. **233**, 172 (1886).
Schorlemmer, Ann. Chem. **131**, 76 (1864); **132**, 284 (1864); **150**, 211, 152, 139 (1869).

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und andere.

Mit Cl_2 reagiert $CHCl_3$, in CCl_4 gelöst, unter Bildung von CCl_4 und HCl (Schwab und Heyde). Hill hat die Zersetzung von strömendem $CHCl_3$-Gas im Lichte von Zn- und Al-Funken studiert und gefunden, daß die Quantenausbeute gleich 400% ist, und daß sie bei Zusatz von geringen Mengen von O_2 bis 22000% wächst. Schumacher und Wolf haben diese Reaktion ebenfalls in der Gasphase bei 436 $m\mu$ untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit propor-

tional $(Cl_2)^{1/2}$ und der Quadratwurzel aus der Lichtintensität verläuft, was den Befunden von Chapman, Schwab und Heyde jedoch widerspricht. Nach Gault und Truffault beginnt die Wirkung im Violett; am stärksten ist sie zwischen 300 bis 340 mμ. In Gegenwart von O_2 erfolgt eine Oxydation von CCl_4 und $CHCl_3$ zu $COCl_2$, wobei Cl_2 sensibilisierend wirkt. Ähnlich verhält sich auch das C_2Cl_4 nach Dickinson und Carrico. Da Chloroform in der Medizin als Anästhetikum dient und Phosgen als ein starkes Gift bekannt ist, so muß für besondere Reinheit des Chloroforms gesorgt werden. Diese erzielt man nicht durch Destillieren bei höheren Temperaturen, sondern besser durch Ausfrieren, Zusatz von wenig Alkohol als Desaktivator gegen die Oxydation und Aufbewahren im Dunkeln bzw. in braunen Flaschen.

Auf CCl_4 wirkt Chlor auf sehr merkwürdige Weise, indem im monochromatischen Lichte von 436 und 366 mμ die Abnahme der Chlorkonzentration linear verläuft. Bei gleichzeitiger Wirkung aller Strahlen der Uviollampe erfolgt ein periodisches Schwanken der Chlorkonzentration (Plotnikow, s. S. 292). Bei langem Belichten mit Sonnenlicht erhält man freies Chlor und mit Quarzlampenlicht eine braune Flüssigkeit von unbekannter Zusammensetzung. Ähnlich verhalten sich auch C_2Cl_6, C_2Cl_4 usw. (Plotnikow, Mac-Kenzie und King).

A. Chapman, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 818 (1934); **57**, 416 (1935).
Dickinson u. Carrico, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 1473 (1934).
H. Gault u. Truffault, C. R. **129**, 467 (1924).
Hill, Jour. Amer. Chem. Soc. **54**, 32 (1932).
Mac-Kenzie u. King, Prakt. U. V. Therapie, Bonn (1926).
J. Plotnikow, unver. Vers. (1920).
Schumacher u. Wolf, Zeit. phys. Chem. **9**, 1 (1930).
J. Schwab u. Heyde, Zeit. phys. Chem. **8**, 197 (1930); Russ. ph. ch. Ges. **2**, 460 (1931).

CCl_3Br (Trichlorbrommethan).

Die Chlorierung dieser Verbindung unter Bildung von CCl_4 wurde von Noddack, Pusch, Grüß, Ranke in CCl_4 und $SiCl_4$ als Lösungsmittel untersucht und hauptsächlich die Quantenausbeute unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt. Grüß hat auch die Oxydation dieser Verbindung $2\,CCl_3Br + O_2 = 2\,COCl_2 + Cl_2 + Br_2$ in CCl_4 untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der beiden Komponenten unabhängig ist. Vesper und Rollefson, Blaire und Jost haben in der Gasphase untersucht und gefunden, daß bei 366 mμ der Mechanismus von zweierlei Art ist: 1. $Cl_2 + CBrCl_3 = CCl_4 + BrCl$; 2. $Cl_2 + 2\,CBrCl_3 = 2\,CCl_4 + Br_2$.

Literatur.

Blaire u. Jost, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 4489 (1933).
Grüß, Zeit. Elektroch. **29**, 144 (1923).
Noddack, Zeit. Elektroch. **27**, 359 (1921).
Pusch, Zeit. Elektroch. **24**, 336 (1918).
Ranke, Zeitsch. Elektroch. **27**, 361 (1921).
H. Vesper u. G. Rollefson, Journ. Am. Ch. S. **56**, 620, 1455 (1934).

Alkohole und Äther.

Auf Methylalkohol wirkt Chlor auf komplizierte Weise, indem Dichlormethyloxyd $ClCH_2O \cdot CH_2Cl$, HCl, CO_2, CO, H_2O und HCHO entstehen (Brochet). Die Reaktion ist relativ sehr träge. Bei Chlorierung des Methylsulfats bildet sich Monochlordimethylsulfat. Auf Isopropylalkohol wirkt dagegen Chlor sehr heftig ein. Mit Dämpfen von Isobutylalkohol erhält man Flammenerscheinungen. Es bilden sich 24 verschiedene Chlorderivate, nur Isobutylchlorid entsteht nicht. Der tertiäre Butylalkohol $(CH_3)_3C(OH)$ gibt im Sonnenlicht das tertiäre Butylchlorid $(CH_3)_3CCl$ und dazu noch Isobutylendichlorid $(CH_3)_2CClCH_2Cl$. Mit dem tertiären Amylalkohol $(CH_3)_2C(OH)$—CH_2CH_3 erhält man Dichlorpentan $(CH_3)_2CClCHClCH_3$ (Brochet, D'Otreppe de Bourette). Beim Photochlorieren des Äthers kann man alle H durch Cl ersetzen. Im Dunkeln erhält man dagegen nur die Pentachlorverbindung C_2H_5O—C_2Cl_5 (Malaguti).

Literatur.

Brochet, Bull. Soc. Chim. **13**, 181 (1845); **15**, 20 (1896); Com. rend. **121**, 130 (1895); Ann. chim. **10**, 134, 381 (1846).
Malaguti, Jour. Amer. Ch. Soc. **16**, 4 (1845).
D'Otreppe de Bourette, Ac. Belge **2**. 409; **4**, 359.

Aldehyde, Ketone und Säuren.

Formaldehyd reagiert mit Chlor im Lichte unter Bildung von Phosgen (Titschenko):

$$CHOH + 2\,Cl_2 = 2\,HCl + COCl_2.$$

Ammoniak und seine Derivate wirken auf die Reaktion verzögernd (Chapman und Burgess). Nach Krauskopf und Rollefson bildet sich bei tiefen Temperaturen das Formylchlorid COHCl, das weiter in CO und HCl zerfällt.

Eisessig reagiert mit Chlor sehr heftig (Dumas, Matteucci, Luther und Goldberg). Basu und Ray haben die Einwirkung von Cl_2 auf Essigsäure, Propionsäure, n-Butylsäure kinetisch untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei allen der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = kI_0[1 - e^{\cdot ip(c-x)}]$$

gut folgt. Die Dunkelreaktion ist sehr schwach. Benrath und Hertel haben gefunden, daß zwei H-Atome sukzessiv substituiert werden können.

Cyanwasserstoff verwandelt sich in Chlorcyan $HCN + Cl_2 = CNCl + HCl$. In $CHCl_3$-Lösung bildet sich Cyanürchlorid $(CNCl)_3$. In wäßriger Lösung bilden sich CO, CO_2, NH_3 (Abegg). Bei Azetophenon tritt das Chlor in die Seitenkette unter Bildung von $C_6H_5COCH_2Cl$ ein (Gautier).

Literatur.

Basu und Ray, Indian Jour. Ch. Soc. **7**, 228 (1931); **6**, 691 (1929).
Benrath und Hertel, Zeit. wiss. Photogr. **23**, 30 (1924). (Vergl. Plotnikow id. S. 801).
Burgess und Chapman, Jour. Chem. Soc. **89**, 1399 (1906).
Dumas, Ann. chim. phys. **73**, 75 (1840); J. prakt. Ch. **17**, 202 (1839).
Gautier, Com. rend. **104**, 1714 (1887).
K. Krauskopf u. Rollefson, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 2542 (1934).
Luther und Goldberg, Zeit. phys. Ch. **56**, 43 (1906).
Matteucci, Bibl. univ. **50**, 134.
Titschenko, J. russ. Ph. Ch. Ges. **1**, 479 (1887).

Chlorwasser.

Berthollet (1785) entdeckte, daß die wäßrige Lösung von Chlor im Lichte ausbleicht und dabei unter Freiwerden des Sauerstoffs Salzsäure bildet. Saussure (1787) beobachtete, daß das Verschwinden von Chlor in einem bestimmten Zusammenhange mit der Länge und der Intensität der Belichtung steht, und schlug vor, diese Reaktion zur Photometrie zu benutzen. Im Jahre 1845 erkannte Draper, daß die Zersetzung nur durch das Licht und nicht durch die Temperaturerhöhung hervorgebracht wird. Wittwer (1855) verwirklichte die Photometer-Idee von Saussure und untersuchte die Reaktion näher. Poppel fand, daß sich neben Salzsäure auch noch Chlorsäure bildet. Millon bewies, daß sich auch unterchlorige Säure bildet. Die Zersetzung des Chlorwassers wird durch Zusatz organischer Stoffe stark beschleunigt (Bärwald, Monheim, Städler). Besonders stark wirken Zitronen- und Weinsäure (Eder). Am stärksten wirken die blauen und violetten Strahlen (Davy, Torsewicz).

Was den inneren Mechanismus der Zersetzung anbetrifft, so ist man sich darüber trotz zahlreicher Untersuchungen noch immer nicht im klaren. Daß sich das Chlorwasser auch im Dunkeln zersetzt, geht aus den Versuchen von Eder hervor. Besonders eingehend hat sich mit dieser Frage Jakowkin beschäftigt. Die Reaktion soll nach ihm folgenden Verlauf nehmen: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$. Die älteren Versuche von Saussure, Draper und Wittwer haben ergeben, daß die Zersetzung proportional der Intensität vor sich geht, daß die Tempe-

ratur auch einen Einfluß ausübt, und daß nach dem Belichten die Reaktion auch im Dunkeln fortdauert. Die erste eingehende kinetische Untersuchung rührt von Wittwer her. Er fand, daß sich bei konstanter Lichtintensität die Chlorkonzentration proportional der vorhandenen Konzentration verändert. Mit anderen Worten, er wies die Geltung des Massenwirkungsgesetzes für diese Lichtreaktion nach. Diese Regel stimmt aber nur in bestimmten Grenzen. Bei einer Chlorkonzentration unter 0,1% und bei sehr starken Konzentrationen gilt sie nicht mehr.

Die sich bildende Salzsäure wirkt auf die Reaktion hemmend. Schematisch soll die Reaktion folgendermaßen verlaufen:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O.$$

Radel hat die Wirkung von Chlor auf Wasserdampf ultramikroskopisch untersucht und eine Nebelbildung festgestellt.

E. Murmann und Bakeland behaupten, daß stark konzentrierte Salzsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff bei langer Insolation freies Chlor ergebe. Demnach muß diese Reaktion umkehrbar sein und als ein photochemisches Gleichgewicht aufgefaßt werden. Es wäre sehr erwünscht, die Reaktion von diesem Standpunkte aus quantitativ zu erforschen.

Die gesättigte Lösung von Chlor soll sich sogar im hellsten Sonnenlicht nicht zersetzen. Dagegen zersetzen sich die verdünnten Lösungen vollständig (Pedler). Der Mechanismus der Zersetzung scheint sich auch mit der Lichtintensität zu ändern. Bei starkem Lichte soll die Zersetzung vorzugsweise nach dem angegebenen Schema vor sich gehen, bei schwachem, diffusem Lichte aber nach dem Schema:

$$H_2O + Cl_2 = HClO + HCl.$$

Neben HClO bildet sich vermutlich auch $HClO_3$:

$$3\,HClO = HClO_3 + 2\,HCl.$$

Klimenko hat die Zersetzung mit seinen Mitarbeitern Pekatores und Rudnizky eingehend untersucht und dabei gefunden, daß die Zersetzung im Lichte nach dem Schema:

$$H_2O + Cl_2 = HClO + HCl,$$

also ähnlich wie im Dunkeln vor sich geht.

Die sich bildende Salzsäure tritt wiederum mit HClO in Reaktion:

$$HCl + HClO = H_2O + Cl_2.$$

Mit anderen Worten, es soll ein Gleichgewicht existieren. Auf diese Weise will er die verzögernde Wirkung der Salzsäure erklären. Die Chloride von Li, Na, K, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Ni, Co wirken stark verzögernd (vgl. auch Gore). Das $MnCl_2$ scheidet dabei MnO_2 aus, was schon Ch. Schönbein beobachtet hat.

Billitzer fand, daß die Salzsäure sehr stark hemmend wirkt, und daß infolgedessen die einfache Wittwersche Formel nicht gut stimmt, worauf schon Bunsen und Roscoe hingewiesen hatte. Anfangs soll sogar die Säure bis zu einer bestimmten Konzentration beschleunigend wirken, dann aber wirkt sie bei größeren Konzentrationen stark hemmend. Chlorsäure wirkt beschleunigend. Unterchlorige Säure verzögert. In geringen Mengen soll auch Überchlorsäure entstehen. Jakowkin hat gefunden (s. o), daß diese Reaktion im Dunkeln ein Gleichgewicht darstellt:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO.$$

Im Lichte zersetzt sich die unterchlorige Säure HClO in HCl und O; die Zersetzung geht bis zum vollen Verschwinden des Chlors.

Benrath und Tuchel haben (1919) diese Reaktion nochmals untersucht. Den Temperaturkoeffizienten haben sie in Übereinstimmung mit der Voraussage von Plotnikow gleich 1,40 gefunden. Das Reaktionsschema soll folgendes sein:

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 \rightarrow 4\,HCl + O_2.$$

Aber sie ist nicht umkehrbar. Der Reaktionsverlauf ist in Übereinstimmung mit Wittwer erster Ordnung, weil H_2O in großem Überschuß vorhanden ist. HCl wirkt hemmend, und der Reaktionsverlauf ist auch monomolekular, falls man eine Korrektur einführt. Die Änderung der Konzentration wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Dawson kommt zu dem Ergebnis, daß die eigentliche Lichtreaktion hier die Reaktion ist:

$$2\,HClO \rightarrow 2\,HCl + O_2.$$

J. Milbauer findet, daß auf diese Zersetzung nur Brom photokatalytisch einwirkt, und umgekehrt wirkt Cl_2 auf Bromwasser katalytisch. Andere Körper, wie AgCl, AgF, Bor-, Arsen-, Schwefel-, Selensäure, Jod, Metallchloride waren fast ohne Einfluß (meist infolge Lichtabsorption schwächer). Der Reaktionsverlauf ist nach ihm:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + O.$$

Nach Untersuchungen von Foerster sowie von Foerster und Jone soll die reine HClO sehr wenig lichtempfindlich sein.

Die Reaktion stellt eigentlich eine Photochlorierung dar. Auf diese muß der Sauerstoff hemmend wirken. Seine Rolle ist bisher von den Erforschern dieser Reaktion noch wenig berücksichtigt worden. Nach Allmand, Cunliffe und Maddison, die die Wasserchlorierung im Quarzlampenlichte untersucht haben, soll auch die Reaktion $HClO \rightarrow HCl + O$ lichtempfindlich sein. Das O-Atom kann mit HClO zu $HClO_3$ reagieren. Das ganze vorhandene Versuchsmaterial

ergibt uns kein einheitliches Bild. Weitere quantitative Versuche mit Anwendung aller modernen experimentellen und theoretischen Hilfsmittel sind notwendig; hoffentlich werden sie auch die Lösung aller dieser alten Fragen bringen.

Allmand, Cunliffe u. Maddison, Jour. Chem. Soc. **127**, 822 (1925); 655 (1927).
Bärwald u. Monheim, Eder's Handb. 141 (1906).
Benrath u. Tuchel, Zeit. wiss. Phot. **13**, 383 (1913).
Berthollet, Jour. phys. Ch. Hist. Nat. **2**, 217 (1788); Gilb. Ann. **42**, 299 (1812).
Billitzer, Österr. Chem. Ztg. S. 308 (1906).
Le Blanc u. Volmer, Zeit. Elektroch. **20**, 494 (1914).
Bunsen u. Roscoe, Pogs. Ann. **96**, 374 (1855).
Dawson, Zeit. wiss. Phot. **14**, 213 (1914).
Davy, Phil. Trans. Roy. Soc. **100**, 231 (1810); **105**, 214 (1815).
Draper, Fort. Phys. 276 (1845); Phil. Mag. **27**, 327; **23**, 401 (1843).
Eder, Wien. Ak. **92** (1885); E. Valenta, Beiträge usw. **92**, 25 (1904).
Foerster, Jahrb. prakt. Chem. **167**, 79 (1899); **171**, 141 (1901).
Gay-Lussac u. Thénard, Mém. Soc. ph. chim. d'Arcuesl, **2**, 357 (1807).
Gore, Proc. Roy. Soc. **44**, 151 (1888); Chem. News, **57**, 184 (1888); **60**, 271 (1889).
A. Jakowkin, Zeit. phys. Chem. **29**, 613 (1890).
Klimenko, Pekatores u. Rudnizky, Ber. Ber. 219 (1889); **28**, 2558 (1895). Eder's Jahrb. 358 (1897).
Kümmel, Zeit. Elektroch. **17**, 409 (1911).
J. Milbauer, Zeit. phys. Chem. **86**, 564 (1914).
Millon, Ann. Chim. phys. **7**, 298 (1843).
Murmann, E. Österr. Chem. Ztg. 272 (1904); Eder's Handb. 199 (1906).
Pedler, Jour. Chem. Soc. **57**, 613 (1899).
Poppel, Lieb. Ann. **227**, 161 (1884—85); **231**, 137 (1887).
Radel, Zeit. phys. Chem. **95**, 378 (1920).
Saussure, Ak. Turin, IV, 441 (1790).
Schönbein, Pogg. Ann. **12**, 450 (1828).
Städler, Eder's Handb. 141 (1906).
Torsewicz, Buchn. Rep. Pharm. **57**, 335.
Wittwer, Pogg. Ann. **94**, 597 (1855); **97**, 304, 63 (1855); **96**, 373 (1855); 597 (1894); 304 (1897).

Aromatische Verbindungen.

Benzol C_6H_6.

Bei der Einwirkung von Chlor auf flüssiges Benzol entstehen, je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Lichtintensität usw.), Benzolchlorid C_6H_5Cl oder Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$.

Im Lichte bei Abwesenheit von Katalysatoren entsteht das Additionsprodukt. In Gegenwart mancher Katalysatoren, wie Zinntetrachlorid $SnCl_4$ oder $FeCl_3$, entsteht das Substitutionsprodukt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Quadrate der Chlorkonzentration proportional. Der Temperaturkoeffizient ist gleich 1,5 (Slator).

Aus den Arbeiten von Hart und Noyes, die die Chlorierung von C_6H_6 und C_6H_5Cl untersucht haben, geht hervor, daß die Reaktion mit

der Bildung von C_6H_5Cl beginnt und unter weiterer sukzessiver Chlorierung und Bildung von $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$ usw. bis zu C_6Cl_{12} vor sich geht.

In der Gasphase wurde die Reaktion von Lane und Noyes untersucht. Zwischen 450 und 500 mμ ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Cl_2-Druck proportional. Es bilden sich Tröpfchen von Phenylchlorid, Dichlorbenzol, $C_6H_6Cl_6$ und feste Produkte. Bekanntlich wurden, C_2Cl_6, C_2Cl_4, C_6Cl_6 von Faraday 1825 entdeckt. Statt Chlor kann man mit demselben Erfolg auch Stickstoffchlorid NCl_3 verwenden. Es bildet sich im Sonnenlichte ebenfalls $C_6Cl_6H_6$ (Hentschel).

Smith, Noyes und Hart haben die Benzolphotochlorierung eingehend kinetisch untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Chlorkonzentration, der Benzolkonzentration und der Quadratwurzel aus der Lichtintensität verläuft. Es entstehen hauptsächlich C_6Cl_6 und $C_6H_6Cl_6$. Als Zwischenprodukte werden C_6H_5Cl und $C_6H_3Cl_3$ angenommen.

Die geringsten Spuren von Sauerstoff wirken stark verzögernd und rufen die sogenannte »Induktionsperiode« hervor (Luther und Goldberg).

Äthylbenzol C_6H_5—C_2H_5.

Im Lichte tritt Chlor in die Seitenkette unter Bildung von $C_6H_5(C_2H_4Cl)$ ein (Radzilwanowsky und Schramm). Es kann aber auch $C_6H_5CCl_2CH_3$ (Dichloräthylbenzol) entstehen.

Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$.

o-Xylol liefert mit Chlor im Lichte je nach den Versuchsbedingungen folgende Reaktionsprodukte: o-Xylolchlorid $C_6H_3Cl(CH_3)_2$, o-Xylylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ und o-Xylolhexachlorid $C_6H_4Cl_6(CH_3)_2$.

p-Xylol ergibt p-Xylylchlorid $C_6H_4(CH_3CH_2Cl)$ und p-Xylylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$.

m-Xylol ergibt m-Xylylchlorid $C_6H_4(CH_3CH_2Cl)$ und Chlor-m-Xylol $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (Radzilwanowsky und Schramm).

Die Kinetik der Chlorierung haben Luther und Goldberg untersucht.

Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$.

Auf Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ wirkt das Chlor nur sehr träge ein. Dies scheint mit der größeren Anzahl der Seitenketten in Zusammen-

hang zu stehen. In starkem Lichte tritt Chlor in die Seitenketten ein (Radzilwanowsky und Schramm).

```
           CH=CH\
Thiophen   |      >S.
           CH=CH/
```

Die Derivate von Thiophen (z. B. Methyl, Äthyl usw.) reagieren mit Chlor im Dunkeln und im Lichte. In beiden Fällen tritt Chlor in den Kern und nicht in die Seitenketten ein. Ähnlich verhält sich das Brom. Es bilden sich dabei Brommethylthiophen $C_4H_2BrS(CH_3)$, Bromäthylthiophen $C_6H_2BrS(C_2H_5)$ (Opolski).

o, p-Butylbenzol und Toluol.

Das tertiäre Butylbenzol wird im Sonnenlichte in dem Kerne chloriert. o-Butyltoluol wird ausschließlich im Kerne substituiert (Salibil).

Die Kinetik der Chlorierung von Toluol haben Luther und Goldberg, Eggert und Book näher untersucht. Je nach den Versuchsbedingungen bilden sich Chlortoluol, Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$, Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ und Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$.

Eggert und Book haben die Reaktion bei — 80° untersucht, um die Dunkelreaktion zu hemmen. Die Quantenausbeute hat sich gleich 2500% ergeben. Für die Eliminierung des Sauerstoffs wurde nicht gesorgt.

Benzol.

E. Hart und W. Noyes, Journ. Am. Ch. S. **56**, 1305 (1934).
Lane und Noyes, Journ. Am. Ch. Soc. **54**, 161 (1932).
Luther und Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 61 (1906); Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 43 (1906).
Slator, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 543 (1903).
Smith, Noyes und Hart, Jour. Am. Ch. S. **55**, 4444 (1933).

Äthylbenzol.

Radzilwanowsky und Schramm, Krakauer Akad. d. Wiss. (1898).

Thiophen.

Opolski, Bull. Acad. de Cracovie (1904).

Xylol.

Luther und Goldberg, Zeit. phys. Ch. **56**, 43 (1906).
Radzilwanowsky und Schramm, Krakauer Akad. d. Wiss. (1898).

Mesitylen.

Radzilwanowsky und Schramm, Krakauer Akad. d. Wiss. (1898).

o, p-Butyltoluol und Toluol.

Eggert und Book, Zeit. Elektroch. **34**, 521 (1923).
Salibil, Krakauer Akad. d. Wiss. S. 606 (1910).

Photolyse der Chlorverbindungen.

Sauerstoffverbindungen von Chlor.

1. Die Überchlorsäure $HClO_4$ und ihre Salze (Perchlorate) in wäßriger Lösung scheinen lichtbeständig zu sein (Stadion).

2. Dagegen sollen sich die Chlorsäure $HClO_3$ und manche von ihren Salzen (Chlorate) in wäßriger Lösung im Lichte unter Bildung von $HClO_4$ zersetzen (Poppel, Bray). Nach W. Oertl und Ross zersetzen sie sich bei kräftiger Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte sogar in festem Zustande in KCl und O_2. Nach Dhar und Sanyal, Meiler und Noyes zerfällt $KClO_3$ im Lichte unter 280 mμ in KCl und 3 O.

3. Reine chlorige Säure $HClO_2$ und ihr Anhydrid Cl_2O_3 sind nicht existenzfähig (Abegg). Über die photochemischen Eigenschaften dieser Verbindung wird weiter unten berichtet.

4. Das Chlordioxyd ClO_2 zersetzt sich im Licht in Cl_2 und O_2. In wäßriger Lösung erfolgt die Zersetzung komplizierter (Millon, Poppel, Bray) (s. w. u.).

5. Die unterchlorige Säure HClO und ihre Salze (Hypochlorite) zersetzen sich in wäßrigen Lösungen in Sauerstoff und Chloride (Chlorion). Je nach den Umständen kann die Zersetzung auch unter Bildung von Chloriten und Chloraten verlaufen. Untersucht wurden bisher die Salze von K, Na und Ca (Riche, Grouvelle, Morin, Gay-Lussac, Döbereiner, Schweinsberg, Chon).

Das Anhydrid dieser Säure, das Chlormonoxyd Cl_2O, zersetzt sich im Licht in Chlor und Sauerstoff, was schon Balard, der Entdecker dieses Gases, gefunden hat. (Näheres s. w. u.).

McW.C.Lewis, W. Cudmore und McCullagh haben die Kinetik der NaOCl-Zersetzung im sichtbaren und ultravioletten Lichte untersucht. Das Salz soll sich in alkalischen und neutralen Lösungen in NaCl und O zersetzen. Wirksam sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Alkalische Lösungen sind beständiger als die neutralen. Der Reaktionsverlauf ist monomolekular. Im Dunkeln findet eine langsame Zersetzung statt. Es wäre von Interesse, den Mechanismus näher zu erforschen, sowie die photochemisch aktive Reaktionskomponente, die photochemische und die thermische Absorption zu bestimmen. Am wirksamsten sollen die blauen und violetten Strahlen sein.

Auch L. Spencer hat die Kinetik der Zersetzung von NaOCl in wäßriger Lösung unter dem Einflusse verschiedener Strahlen der Uviollampe (436—213 mμ) untersucht. Er fand einen monomolekularen und linearen Verlauf für diese Reaktion. Der Temperaturkoeffizient ist sehr klein (1,06).

Es ist anzunehmen, daß im sichtbaren Lichte als photoaktive Komponente das Chlor auftritt. Es fragt sich nun, in welcher Weise es wirkt. Als innerer Katalysator oder als äußerer? In letzterem Falle würde die Reaktion ähnlich der HJ-Oxydation einen autokatalytischen Vorgang darstellen.

Dhar findet, daß der Reaktionsverlauf monomolekular ist. Allmand und Webb haben eingehend den Mechanismus dieser Reaktion und ihrer Beeinflussung durch verschiedene Faktoren studiert. Die Lichtabsorption ist nicht stark, der Extinktionskoeffizient für 436 mμ ist 0,08 und für 405 mμ beträgt er 0,40.

Im ganzen ist bisher die Existenz folgender Oxyde des Chlors sichergestellt: Chlormonoxyd Cl_2O, Chlordioxyd Cl_2O_2 auch in der Form ClO, beide sehr kurzlebig, Chlortetraoxyd Cl_2O_4, auch in der Form ClO_2, Chlorhexoxyd Cl_2O_6, ölige Flüssigkeit, auch in der Form ClO_3 in der Gasphase, Chlorheptoxyd Cl_2O_7. Die beiden letzten sind noch dazu sehr explosiv. Leicht zersetzlich und photoaktiv sind sie alle.

Abbeg, Handb. anorg. Chem. IV, Abt. 2, 167 (1913).
Allmand u. Webb, Zeit. phys. Chem. **131**, 189 (1928).
Balard, Ann. Chim. phys. **57**, 225 (1834); Ann. Pharm. **14**, 167, 298 (1835), Gmelins Handb. I, 355 (1872).
Bray, Zeit. phys. Chem. **54**, 463, 560, 731 (1906); Zeit. anorg. Chem. **48**, 217 (1906); Jour. of Phys. Chem. **7**, 112 (1903).
Chon, Zeit. prakt. Chem. **83**, 54 (1861).
Dhar, Zeit. anorg. Chem. **121**, 156 (1922).
Dhar u. Sanyal, Jour. phys. Chem. **29**, 926 (1925).
Döbereiner, Schweigg. Jour. Chem. Phys. **9**, 18.
Gay-Lussac, Ann. Chim. phys. **5**, 273 (1842).
Grouvelle, Gmelins Handb. I, 359 (1872).
McW.C.Lewis, W.Cudmore u. Mc. Cullagh, Jour.Chem. Soc. **101**, 2371 (1912).
Meiler u. Noyes, Jour. Amer. Ch. Soc. **52**, 527 (1930).
Millon, Ann. Chim. phys. **7**, 298 (1843); Lieb. Ann. **46**, 281 (1843).
Morin, Gmelins Handb. I, 359 (1872).
W. Oertl, Chem. Zentralb. I, 1547 (1914).
Poppel, Lieb. Ann. **227**, 161 (1884 5); **231**, 137 (1887).
Ross, Jour. Amer. Chem. Soc. **28**, 286 (1906).
Riche, Eders Handb. 141 (1906).
L. Spencer, Jour. Chem. Soc. **105**, 2565 (1914).
Stadion, Ann. Chim. phys. **8**, 406 (1818); Gilb. Ann. **52**, 197, 339 (1816).

Chlormonoxyd Cl_2O.

Im blauen Lichte (λ 400 bis 460 mμ) wurde die Zersetzung von Cl_2O in Gasform von Bowen, dann von Bodenstein und Kistiakowsky, in Lösungen von Bowen und besonders gründlich von Dickinson und Jeffrey, Goodeve und Wallace untersucht. Später wurde sie von Schumacher und Wagner, weiter von Finkelnburg, Schumacher und Stieger u.a. eingehend studiert. Die letzteren

haben im großen und ganzen die früheren Befunde bestätigt, aber auch eine ganz neue Tatsache festgestellt, nämlich daß beim Belichten nicht nur Chloroxyd ClO und Chlordioxyd ClO_2, sondern auch noch ein braunes Oxyd von unbekannter Zusammensetzung und unbekannten Eigenschaften sich bildet. Auch die photochemische Wirkung des sich bildenden ClO_2 ist noch nicht untersucht. Seine Lichtabsorption ist sehr groß und nimmt den

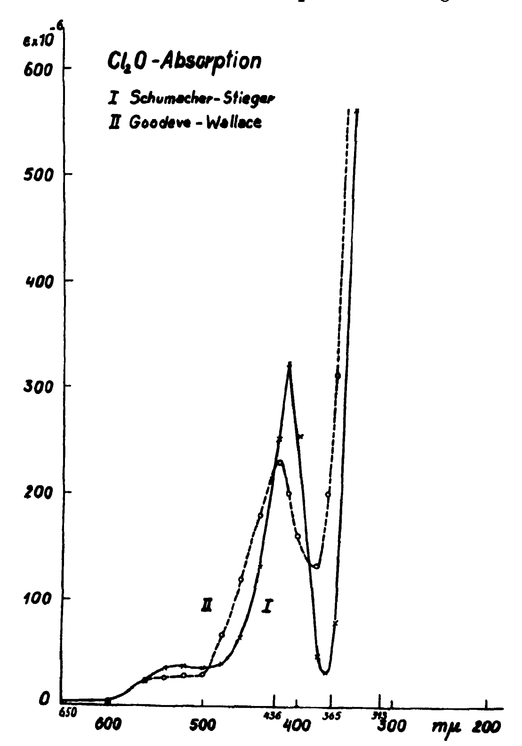


Fig. 202. Lichtabsorptionsdiagramm von Chlormonoxyd.

in Fig. 202 gezeigten Verlauf. Das Spektrum ist kontinuierlich. Die Wirkung des Lichtes wurde dagegen nur in einem relativ engen Teil des Absorptionsspektrums, nämlich bei den Hg-Linien 436, 365 und 313 $m\mu$, studiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist linear, d. h. daß sie nicht nur dem absorbierten Lcht proportional verläuft, sondern daß dieses Licht auch vollständig im Reaktionsgefäß absorbiert wird. Die Versuche, bei denen die Anfangskonzentration von Cl_2 sehr klein ist, ergaben meist beim Beginn der Reaktion ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Am merkwürdigsten ist es, daß man dieselbe Reaktionsgeschwindig-

keit erhält, wenn das Licht durch Chlormonoxyd, oder wenn es durch zugegebenes reines Chlor vollständig absorbiert wird. Diese Tatsache hat keine befriedigende Erklärung gefunden. Sie ähnelt sehr dem Fall der HJ-Oxydation, wo die Geschwindigkeit in großen Intervallen von der Konzentration des zugesetzten Jods unabhängig ist. Dies wurde durch die autokatalytische Wirkung von J_3-Jonen erklärt. Ob hier etwas Ähnliches vorliegt, läßt sich nicht sagen, bis die Wirkung von ClO_3, ClO_2 und dem unbekannten braunen Produkt (oder den Produkten) näher untersucht ist.

Deshalb sind auch alle Spekulationen über Kettenreaktionen, die eine zu große Quantenausbeute erklären sollen, mit Vorsicht aufzunehmen. Die Quantenausbeute als der Mittelwert, aus mehreren Versuchen bestimmt, ergab sich für die Wellenlänge 436 mμ gleich 3,4, für 366 mμ gleich 3,5 und für 313 mμ gleich 3,7 Mol pro Quant, steigt also mit kleinerer Wellenlänge. Die Versuchsgenauigkeit wird gleich $\pm$ 15% geschätzt. Der Temperaturkoeffizient ist merkwürdigerweise von der Temperatur abhängig, wie aus folgendem zu ersehen ist: zwischen 8—48° ist er gleich 1,10; zwischen 48—70° gleich 1,12 und zwischen 70—90° gleich 1,18 für 365 mμ. Das ist ein für die gasförmigen Lichtreaktionen typischer Temperaturkoeffizient. Aus allem Gesagten geht klar hervor, daß der photochemische Mechanismus dieser Reaktion noch bei weitem nicht geklärt ist. In erster Linie fehlt uns die Kenntnis der Streifen der photochemischen Absorption, von denen scheinbar drei vorhanden sind. Die Messungen sind in Intervallen ausgeführt worden, die im Vergleich zu dem breiten Gesamtabsorptionsspektrum relativ klein sind; der wichtigste Teil beim Anfange des Absorptionsspektrums (im Gelbgrünen) ist überhaupt nicht untersucht worden. Im Ultrarot tritt wieder eine neue Absorptionszone auf. Andere Forscher, wie z. B. Dickinson und Jeffrey, Schumacher und Towsend u. a. haben andere Quantenausbeuten erhalten.

Baily u. Cassie, Nature, **129**, (1931).
Bodenstein u. Kistiakowsky, Z. phys. Chem. **116**, 371 (1925).
E. Bowen, J. chem. Soc. London, **123**, 2328 (1923).
R. Dickinson u. Jeffrey, J. am. Chem. Soc. **52**, 4288 (1930).
Finkelnburg u. Schumacher, Z. phys. Chem. 704 (1931).
W. Finkelnburg, Schumacher u. Stieger, Z. phys. Chem. B, **15**, 127 (1931).
Goodeve u. Wallace, Trans. Far. Soc. **26**, 254 (1930).
Schumacher u. Towsend, Zeit. phys. Ch. B. **20**, 375 (1933).

Chlordioxyd ClO_2.

Nach den Untersuchungen von Spinks und seinen Mitarbeitern stellt die Absorption ein Bandenspektrum von: 10570; 9017; 530,7; 491,6; 424,6 mμ dar; weiterhin wird es unscharf und erstreckt sich bis 260 mμ. Die Prädissoziation scheint bei 375 mμ zu beginnen. Auch

von vielen anderen Forschern wurde die Lichtabsorption untersucht; die Resultate differieren stark voneinander. Der Grund könnte darin liegen, daß sich ClO_3 und Cl_2O_6 aus ClO_2 bilden. So bildet z. B. trocknes ClO_2 bei 15^0 Cl_2O_6 (was durch eine Druckabnahme gekennzeichnet wird); bei 30^0 erhält man eine Druckzunahme infolge der Bildung von $Cl_2 + O_2$. Die Quantenausbeute wurde gleich 300% gefunden. Durch Brom wird die Reaktion auch für 540—546 mμ empfindlich gemacht, wobei die Quantenausbeuten dieselben bleiben wie für 436 und 366 mμ. Luther und Hoffmann meinen, daß die Zersetzung durch katalytische Wirkung des immer in Spuren vorhandenen Cl_2O verursacht wird. Bowen und Mitarbeiter haben die Reaktion in CCl_4 und H_2O untersucht und die Quantenausbeute unabhängig von verschiedenen Faktoren gefunden. Nagai und Goodeve haben die Reaktionsgeschwindigkeit in CCl_4 gemessen. Da die Reaktion auch im Dunkeln verläuft, so wurde das Additionsgesetz von Plotnikow hier angewandt. Eine wäßrige Lösung von $ClO_2 + AgNO_3$ scheidet im Lichte AgCl aus (Luther). Die erste Untersuchung über ClO_2 rührt von Millon her (1843).

Bowen u. Mitarb., Jour. Chem. Soc. **127**, 392 (1925); **123** 1199, 2328 (1923); 120 (1932); Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 1200 (1932).
Goodeve u. Mitarb., Far. Soc. **27**, 508 (1931); **26**, 254 (1930); **25**, 738 (1929).
Luther u. Hoffmann, Zeit. phys. Chem. 755 (1931); Chem. Ztg. 499 (1928).
Spinks u. Mitarb., Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 264 (1934); **55**, 428 (1933); **54**, 1689 (1932).

Chlortrioxyd ClO_3.

Viele Forscher haben sich mit der komplizierten Reaktion der Bildung und Zersetzung von ClO_3 beschäftigt. Bodenstein, Hartek, Padelt haben die Bildung des ClO_3 bei Belichten von ClO_2 studiert. ClO_3 zerfällt in $Cl_2 + O_3$ Nach Schumacher und Stieger bildet sich aus $ClO_2 + O_3 \longrightarrow ClO_3 + O_2$. Bei tieferer Temperatur bildet sich eine ölige Substanz, das Kondensationsprodukt Cl_2O_6. Goodeve und Todd haben gefunden, daß in der Gasphase nur das ClO_3 und in der Lösung oder als Flüssigkeit das Cl_2O_6 existenzfähig sind.

Nach Byrks und Rollefson bilden sich im blauen Lichte aus $Cl_2 + O_3$ Chlortrioxyd (ClO_3) und Cl_2O_7. Mit der Zersetzung und Bildung von ClO_3 haben sich erfolgreich noch Allmand, Spinks, Bowen, Heidt, Forbes, Norrish und andere beschäftigt.

Allmand u. Spinks, Jour. Chem. Soc. 1652 (1931); 599 (1932).
Bowen u. Mitarb., Jour. Chem. Soc. **123**, 2328 (1923); **127**, 510 (1925).
Bodenstein, Hartek u. Padelt, Zeit. anorg. Ch. **147**, 233 (1925).
Bodenstein u. Schumacher, Zeit. phys. Ch. **5**, 209 (1929).
A. Byrks u. G. Rollefson, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 364, 2245 (1934).
Heidt, Kistiakowsky u. Forbes, Jour. amer. Ch. Soc. **55**, 223 (1933).

Goodeve u. Mitarb., Jour. Chem. Soc. 2078 (1932).
Norrish u. Neville, Nature, **131**, 544 (1933).
Schumacher u. Stieger, Zeit. phys. Ch. **7**, 363 (1930); **15**, 127 (1931); 704, Festband (1931); Zeit. anorg. Chem. **184**, **5**, 272 (1929).
Spinks, Jour. amer. Ch. Soc. **54**, 1689 (1932).

Nitrosylchlorid NOCl.

Die Nitrosylchloridbildung und -zersetzung stellt ein Dunkelgleichgewicht

$$2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl$$

dar, das durch das Licht beeinflußt wird, wie es zuerst von Kiss beobachtet und untersucht wurde. Der Temperaturkoeffizient des Zerfalls ist gleich Eins. Die Dunkelprozesse wurden von Trautz und seinen Mitarbeitern untersucht. Bowen und Sharp haben den Zerfall im Intervall von 500 bis 488 mμ studiert. Die Absorption erstreckt sich nach Cario und Kistiakowsky von 700 bis 350 mμ. Nach Schumacher und Sprenger bildet sich intermediär O_3.

Literatur.

Bowen und Sharp, Journ. Chem. Soc. **127**, 1026 (1925).
Kiss, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **42**, 665 (1923).
G. Kistiakowsky, Jour. Amer. Chem. Soc. **52**, 102 (1930).
Schumacher und Sprenger, Zeit. Elektroch. **35**, 653 (1929).
M. Trautz und Mitarb., Zeit. anorg. Chem. **88**, 285 (1914); **97**, 241 (1916); **110**, 248 (1920).

Chlorstickstoff NCl_3.

Gattermann fand, daß das helle Sonnenlicht eine Explosion von Chlorstickstoff herbeiführt.

Hentschel untersuchte die photochemischen Eigenschaften des NCl_3 in organischen Lösungsmitteln. Im Dunkeln sollen die Lösungen sehr beständig sein. Dagegen zersetzen sie sich am Lichte sehr rasch. Am lichtempfindlichsten ist die ätherische Lösung, dann folgen die Lösungen in Benzol, CS_2, CCl_4 und Perchlormethan.

Griffith und Norrish haben gefunden, daß die Quantenausbeute stark von den Gefäßwänden, vom Alter der Gefäße, von der Cl_2-Konzentration, der Temperatur und der Lichtintensität abhängt. Den Mechanismus der Zersetzung hat auch Bowen studiert.

Literatur.

Bowen, Journ. Chem. Soc. **123**, 1199 (1923).
Gattermann, Ber. Ber. **20**, 751 (1888).
Hentschel, Ber. Ber. **30**, 1434, 2642 (1897); **31**, 246 (1898).
Griffith und Norrish, Proc. Roy. Soc. **135**, 69 (1932).

Chlorpikrin.

In wäßriger Lösung unter Einwirkung des Hg-Lichtes und auch des Röntgenlichtes zersetzt sich $CCl_3NO_2 + H_2O$ in HCl, HNO_2, H_2CO_3 (Alexejewski). Näher hat diese Reaktion Piutti untersucht.

p-Chlortoluol.

Das Parachlortoluol wird in Gegenwart von Jod und Feuchtigkeit nach zweijähriger Sonnenbelichtung etwa zu 15% zersetzt, wobei sich Toluol, p-Chlorbenzoesäure, Dichlordiphenylmethan und HCl bilden (Silberrad).

Literatur.

Alexejewski, Jour. russ. ph. Ch. Ges. **2**, 341 (1932).
Silberrad, Jour. Chem. Soc. **125**, 2196 (1924).

p-Chlor-Benzoesäure.

Die p-Chlor- oder -Brom-Benzoesäure und ihre verschiedenen Derivate spalten im Lichte das Halogen ab (Rosemund, Luxat und Tiedemann).

Rosemund, Luxat und Tiedemann, Ber. Ber. **56**, 1950 (1923).

N-Chlorazetanilid.

Bei dem N-Chlorazetanilid, das zuerst von Mathews und Williamson untersucht wurde, hat Hodges in acht Lösungsmitteln den Temperaturkoeffizienten und die Quantenausbeute bestimmt.

F. Hodges, Jour. Ch. Soc. S. 240 (1933).
Mathews und Williamson, Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 2574 (1923).

Chloramin (Aktivin).

Chloramin T ist chemisch p-Toluolsulfochloramidnatrium = $CH_3C_6H_4SO_2NClNa + 3H_2O$ und kommt unter der Bezeichnung Aktivin, Chloramin Heyden usw. in den Handel. Eisenschimmel und Neuwirth haben diese Verbindung als Aktinometersubstanz empfohlen, weil unter der Lichteinwirkung die Chloraktivität der methylalkoholischen Lösungen des Chloramins T stark abnimmt, indem sich p-Toluolsulfamid, Formaldehyd und NaCl bilden. Nach K. Weber ist der Verlauf der photochemischen Chloraminzersetzung sehr kompliziert. Es findet zunächst eine Autoxydation des Sulfamids statt, die zu stark gelb bis braun gefärbten Reaktionsprodukten führt, welche dann auf die eigentliche photochemische Reaktion als innere Filter wirken. Diese inneren Lichtfilter werden im weiteren Verlauf der Reaktion wieder zersetzt. Die Geschwindigkeitskurven sind nur

bei sehr kleiner Konzentration und bei tiefer Temperatur gleichmäßig; die Verbindung eignet sich daher nur in sehr beschränktem Maße als Aktinometersubstanz. Die Absorption des Chloramins T beschränkt sich auf den ultravioletten Teil des Spektrums. Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen von Aktivin zersetzen sich im Dunkeln sehr langsam. Ebenso verhält sich auch die Pulverform. Beim Belichten verwandelt sich das Pulver in eine dunkelbraune schmierige Masse. Milbauer hat gefunden, daß der Zusatz einer Reihe von organischen Farbstoffen — Desensibilisatoren — die photochemische Zersetzung von Aktivinlösungen stark hemmt. Nach Plotnikow wirkt Aktivinpulver als ein gutes Heilmittel bei manchen Hauterkrankungen (Hautpilze). Man bepudert die geröteten Stellen vor dem Schlafengehen. An kranken Stellen entsteht ein schwaches Brennen. Wenn die Haut geheilt ist, hört auch das Brennen auf. Noch besser wirkt es, wenn man den nächsten Tag Luft- und Sonnenbäder nimmt.

W. Eisenschimmel, Zeit. Zuckerind. Čechosl. 535 (1926—27).
J. Milbauer, Photogr. Korresp. **71**, 94 (1935).
F. Neuwirth, Zeit. Zuckerind. Čechosl. 353 (1926—27).

Brom.

Die photochemischen Eigenschaften des Broms und seiner Verbindungen sind viel weniger als die des Chlors untersucht worden. Brom ist ein sehr stark photoaktives Element, ergibt viele interessante Lichtreaktionen und ist sehr verbreitet in der organischen Natur. Nach Rollefson und Eyring kann sich auch ein Br_3-Molekül bilden. Der Buddeeffekt wurde von Caldwell bei Brom nicht gefunden. Narayana hat diese Erscheinung näher untersucht und einen Buddeeffekt gefunden. Sauerstoff wirkt auf die Photobromierungen viel weniger hemmend als bei Chlorreaktionen. Brom bildet JBr und ClBr-Verbindungen (Vesper und Rollefson). Deshalb ist eine sorgfältige Reinigung des Broms, wenn möglichst durch Ausfrieren, zu empfehlen. Brom kann im Lichte auch auf Platin einwirken; wirksam sind nach Urmston und Badger gelbe und blaue Strahlen gleich stark. Die Absorptionsverhältnisse wurden von Barrat, Stein, Style, Jost, Cordes, Sponer, Kuhn, Brown, Nakamura und anderen näher untersucht. Das Absorptionsspektrum kann man in drei große Teile einteilen: 1. 750—640 mμ, 2. 600—350 mμ, 3. 270 bis 156 mμ. Im ultravioletten Gebiete (zwischen 350 und 270 mμ) ist Brom also durchlässig, deshalb kann es rein oder im Gemisch mit Chlor als ein Lichtfilter verwendet werden (Peskoff). Das letztere kann als Lichtfilter für die Linie 254 mμ dienen. Auch Radium- und Röntgenstrahlen absorbiert Brom proportional seinem Prozent-

gehalt sehr stark. Deshalb absorbiert Bromoform $CHBr_3$ ungemein stark (Sehrwald). Wäßrige Bromlösung (Bromwasser) zersetzt sich langsamer als Chlorwasser und rascher als Jodwasser (Löwig, Eder, Bredig).

Barrat und Stein, Proc. Roy. Soc. **122**, 582 (1929).
Bredig, Zeit. phys. Ch. **13**, 358 (1894).
G. Brown, Phys. Rev. **38**, 1179 (1931); **39**, 777 (1932).
Budde, Pogg. Ann. **144**, 213 (1871).
Caldwell, Jour. Amer. Ch. Soc. **31**, 61 (1904).
Cordes und Sponer, Zeit. Phys. **63**, 334 (1930).
Eder, Wien. Monatsh. **6**, 495 (1885); Wien. Ak. (1885).
Jost, Zeit. phys. Chem. **134**, 92 (1928); **153**, 143 (1931); **3**, 95 (1929).
H. Kuhn, Zeit. Phys. **39**, 77 (1926).
Löwig, Pogg. Ann. **14**, 114 (1828); **16**, 375 (1829).
Nakamura, Coll. Sci. Kyoto **9**, 335 (1926).
Narayana, Indian Jour. of Phys. **9**, 111, 117 (1934) (mit voller Literaturzusammenstellung über Buddeeffekt).
N. Peskoff, s. Plotnikow, Zeit. wiss. Photogr. **18**, 227 (1919).
G. Rollefson und Eyring, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 170 (1932).
E. Sehrwald, Deut. med. Wochens. **22**, 477 (1897).
Style, Proc. Roy. Soc. **122**, 582 (1929).
I. Urmston und Badger, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 343 (1934).
Vesper und Rollefson, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 620 (1934).

Bromoxyd Br_2O.

Das Bromoxyd ist von Brenschede und Schumacher als eine gelbbraune Lösung in CCl_4 hergestellt worden. Bei —20° im Dunkeln ist sie beständig. Im Lichte zersetzt sie sich nach folgendem Schema:

1. $Br_2O = Br_2 + O$,
2. $Br_2O + CCl_4 = COCl_2 + Br_2 + Cl_2$.

W. Brenschede und H. J. Schumacher, Zeit. phys. Chem. **29**, 356 (1935).

Bromphosgen $COBr_2$.

Von Schumacher und Bergmann wurde sowohl das thermische wie auch das photochemische Gleichgewicht von Bromphosgen näher untersucht. Die Absorption beginnt bei 320 mμ mit dem Kontinuum und wächst nach Ultraviolett. Die Quantenausbeute beim Zerfall ist nahe an 100 %.

H. J. Schumacher und P. Bergmann, Zeit. phys. Chem. **12**, 269 (1931).

Bromwasserstoff HBr.

Das Dunkelgleichgewicht $H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$ wird durch Licht verschiedener Wellenlängen, ähnlich dem HCl-Gleichgewicht, reguliert. Den Gleichgewichtszustand und die Kinetik haben Coehn und Stuc-

ckardt, D. Berthelot und Gaudechon, Pusch, Bodenstein und Lütkemeyer, Ritchie, Christiansen, Herzfeld, Polanyi, Jost, Jung, Armour, Ludlam, Briers, Chapman und andere eingehend untersucht und durch Aufstellung verschiedener Kettenreaktionen den Mechanismus zu erklären versucht. Nach Datta soll der Beginn der Absorption bei 326 $m\mu$ liegen, was einer Dissoziationsarbeit von 87,6 kcal entsprechen würde. Die Dissoziationswärme wurde gleich 87,8 kcal gefunden. Da aber bei KBr (s. S. 128) bei großen Schichtdicken eine starke Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen hin konstatiert wurde, so ist es nicht ausgeschlossen, daß bei HBr die Verhältnisse ähnlich liegen. Von anderen Salzen der HBr-Säure (außer KBr) könnte man noch das Ammoniumbromid erwähnen, das nach folgender Gleichung im Lichte mit Brom reagiert:

$$2NH_4Br + 6Br = 8HBr + N_2.$$

Nach Lind wirken auch die Radiumstrahlen schwach beschleunigend auf die Bildung von HBr.

Armour und Ludlam, Proc. Roy. Soc. Edinb. **49**, 91 (1929).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **156**, 889 (1913).
Bodenstein und Mitarb., Zeit. phys. Chem. **114**, 208 (1924); **121**, 127 (1926).
Briers und Chapman, Jour. Chem. Soc. 1802 (1928).
Christiansen, Dän. vid. mat. phys. Medd. **1**, 14 (1919).
Coehn und Stuckardt, Zeit. phys. Chem. **91**, 722 (1916).
A. Datta, Zeit. Phys. **77**, 404 (1932).
Herzfeld, Zeit. Elektroch. **25**, 301 (1919).
Jost und Mitarb., Zeit. phys. Ch. **134**, 92 (1928); **3**, 83 (1929).
S. Lind, Jour. Phys. Chim. **28**, 55 (1924).
L. Pusch, Zeit. Elcktroch. **24**, 336 (1918).
Polanyi, Zeit. Elektroch. **26**, 50 (1920).
K. Ritchie, Proc. Roy. Soc. **146**, 828 (1934).

Photobromierungen organischer Verbindungen.

Additionsvorgänge.

Eine höchst interessante Klasse der Reaktionen stellen die Bromadditionen an den ungesättigten organischen Verbindungen vom Typus:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix} + Br_2 \rightarrow \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CBr-CBr<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

dar. R_1, R_2, R_3, R_4 bedeuten verschiedene organische oder anorganische Radikale. Aus den Untersuchungen von Plotnikow geht hervor, daß diese Bromadditionsreaktionen eine Klasse von photochemischen Gleichgewichten darstellen. Die Gleichgewichte sind Funktionen der Temperatur, der Lichtintensität, des Mediums, der Katalysatoren und insbesondere der chemischen Zusammensetzung der Radikale.

Bei Radikalen mit leichtem Atomgewicht ist das Gleichgewicht so weit zugunsten der Dibromidbildung verschoben, daß wir praktisch diesen Vorgang als einen einseitig verlaufenden ansehen können, und das Licht wirkt dementsprechend nur beschleunigend. Als Beispiele können Äthylen und Fumarsäure dienen. Äthylen verbindet sich mit Brom bei — 100° mit meßbarer Geschwindigkeit nach der 2. Ordnung mit dem großen Temperaturkoeffizienten 6,2 unter Bildung von beständigem Äthylenbromid CHBr—CHBr (Plotnikow). Fumarsäure verbindet sich ebenfalls mit Brom; der Vorgang wird durch das Licht beschleunigt (Reicher). Zimtsäure verbindet sich nach dem Schema $C_6H_5CH{=}CH \cdot COOH + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CHBr{-}CHBr \cdot COOH$, und die Reaktion geht praktisch bis zum vollständigen Verbrauch der Zimtsäure (Herz und Mylius, Moser, Plotnikow, Pukall).

Die Radikale Cl, Br, CN, C_6H_5 und COOR schwächen die Additionsfähigkeit von Brom bedeutend. So reagieren z. B. Verbindungen, wie Tetrachloräthylen $CCl_2{=}CCl_2$, Dichlorstilben $C_6H_5ClC{=}CClC_6H_5$, Benzmalonsäure $C_6H_5CH = C\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$ mit Brom im Dunkeln überhaupt nicht; im Lichte stellt sich ein photochemisches Gleichgewicht von der Form ein, daß der Dunkelprozeß der Bromabspaltung entgegen der Lichtreaktion wirkt.

Die Verbindungen vom Typus α-Phenylzimtsäurenitril $C_6H_5CH{=}CCN \cdot C_6H_5$, o-Nitro-α-phenylzimtsäurenitril $NO_2C_6H_4CH{=}CCN \cdot C_6H_5$ usw. ergeben auch im Dunkeln Gleichgewichte, die im Lichte mehr oder weniger stark nach der Dibrombildung verschoben werden (Bauer, Moser). Einige von diesen Gleichgewichten sind untersucht worden.

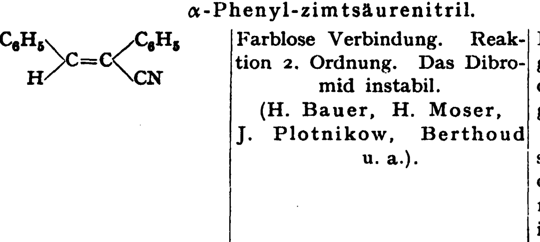
In der weiter unten folgenden Tabelle 62 sind typische Fälle angeführt, die diese Verhältnisse deutlich veranschaulichen.

Tabelle 62.

Charakteristische Beispiele der Reaktionsklasse

$R_1R_2C : CR_3R_4 + Br_2 \rightleftarrows R_1R_2CBr{-}CBrR_3R_4$.

Strukturformel	Charakteristische Eigenschaften	Charakter der Reaktion u. Lichteinfluß
Äthylen.		
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$	Reaktion 2. Ordnung. Meßbare Geschwindigkeit erst von — 80° und bis — 100°. Temperaturkoeffizient im Dunkeln gleich 6,2. (J. Plotnikow.)	Die Reaktion geht praktisch bis zu Ende. Das Dibromid ist stabil. Über den Einfluß des Lichtes liegen keine Messungen vor.

Strukturformel	Charakteristische Eigenschaften	Charakter der Reaktion u. Lichteinfluß
	Fumarsäure.	
$\begin{matrix} H \\ HOOC \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$	Reaktion 2. Ordnung. Meßbare Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Das sich bildende Produkt, die Dibrombernsteinsäure, ist instabil und zerfällt leicht in Brommaleinsäure und Weinsäure. (Reicher, van't Hoff's Studien (1896)).	Die Reaktion geht praktisch bis zu Ende. Ist lichtempfindlich.
	Zimtsäure.	
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$	Reaktion 2. Ordnung. Das Dibromid ist stabil. (Fittig und Binder, Herz und Mylius, H. Moser, J. Plotnikow, Pukall, Reich, Purkayastha, W. Bauer und Daniels, Ghosh u. a.)	Geht praktisch bis zu Ende. Das Licht beschleunigt stark. Der Temperaturkoeffizient im Lichte = 1,4.
	Stilben.	
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$	Reaktion 2. Ordnung. Das Dibromid ist stabil. Ähnlich verhalten sich α-Methyl- und α-Phenyl-Stilben. (H. Bauer, H. Bauer und Moser, H. Moser.) Reich van Wijk, Purkajastha, Ghosh, Basu und andere.	Geht praktisch bis zu Ende. Am stärksten wird das α-Methylstilben durch das Licht beschleunigt.
	α-Phenyl-zimtsäurenitril.	
 $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$	Farblose Verbindung. Reaktion 2. Ordnung. Das Dibromid instabil. (H. Bauer, H. Moser, J. Plotnikow, Berthoud u. a.).	Das Dunkelgleichgewicht wird durch das Licht stark zugunsten der Dibromidbildung verschoben. Bei niedrigen Temperaturen, großer Lichtintensität und bestimmten Konzentrationsverhältnissen geht die Reaktion praktisch bis zu Ende, d. h. bis zu vollständiger Dibromidbildung.

Strukturformel	Charakteristische Eigenschaften	Charakter der Reaktion u. Lichteinfluß
o-Nitro-α-phenyl-zimtsäurenitril.		
$\begin{matrix} NO_2C_6H_4 \\ H \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$	Gelb gefärbt; schwer löslich. Das Dibromid ist instabil und schwer löslich. Scheinbar bilden sich noch andere Nebenprodukte. Ähnlich verhält sich auch das m-Nitro-α-phenyl-zimtsäurenitril. (H. Bauer, H. Moser u. a.)	Im Dunkeln addiert sich Brom sehr wenig. Im Lichte wird das Gleichgewicht stark zugunsten der Dibromidbildung verschoben.
m-Nitro-benzalmalonsäureester.		
$\begin{matrix} NO_2C_6H_4 \\ H \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$	Verhält sich ähnlich. Außer Dibromid bilden sich noch andere Nebenprodukte. (H. Bauer, H. Moser, Ghosh, Basu, Bhattacharya u. a.)	Im Lichte wird das Dunkelgleichgewicht zugunsten der Dibromidbildung verschoben.
Benzalmalonsäure.		
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$	Bildet instabiles Dibromid. (H. Bauer, H. Moser.)	Reagiert im Dunkeln mit Brom nicht. Im Lichte erfolgt eine Vereinigung mit Brom bis zum Gleichgewichtszustand.
β- u. α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril.		
$\begin{matrix} NO_2C_6H_4 \\ H \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$	Bildet instabiles Dibromid. (H. Bauer, H. Moser u. a.)	Reagiert im Dunkeln mit Brom nicht. Im Lichte erfolgt eine Vereinigung mit Brom bis zum Gleichgewichtszustand.
Zyan-m-nitro-zimtsäurenitril.		
$\begin{matrix} CO_2C_6H_4 \\ H \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} COON \\ CN \end{matrix}$	wie oben.	wie oben.
Dichlorstilben.		
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}$	wie oben.	wie oben.
Tetrachloräthylen.		
$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$	wie oben.	wie oben.
Zyanzimtsäureester.		
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!>\! C=C \!<\! \begin{matrix} CN \\ COOR \end{matrix}$	wie oben.	wie oben.

Zuerst sind die Verbindungen, mit denen Brom vollständig reagiert, angeführt; dann folgen die, die mit Brom unvollständig reagieren und einen Gleichgewichtszustand ergeben; zuletzt genannt sind solche Verbindungen, die mit Brom im Dunkeln überhaupt nicht in Reaktion treten. Eine volle Zusammenstellung derartiger Additionsreaktionen (etwa 110 an der Zahl) findet der Leser in der Dissertation von Pukall.

Es ist selbstverständlich, daß diese Gruppierung rein künstlich aus zufällig vorhandenem Material zusammengestellt ist und nur der Übersichtlichkeit dienen soll. Tatsächlich muß aber eine vollständige Kontinuität von dem einen extremen Fall — der vollständigen Äthylenbromidbildung — bis zum anderen — der vollständigen Unangreifbarkeit durch Brom im Dunkeln — vorhanden sein.

In dem Reaktionstypus:

$$R_1R_2C:CR_3R_4 + Br_2 \rightleftarrows R_1R_2CBr—CBrR_3R_4$$

haben wir eine große Reaktionsklasse der Dunkellichtgleichgewichte, deren Grenzen nicht nur durch die üblichen Faktoren, wie Temperatur, Konzentration, Medium, sondern auch durch den Charakter der anhängenden Radikale bestimmt werden.

Die ersten quantitativen photochemischen Untersuchungen rühren von Plotnikow (1912) an Zimtsäure und α-Phenylzimtsäurenitril her.

Brom wird durch die Zimtsäure sowohl im Dunkeln wie im Lichte vollständig unter Bildung des Dibromids addiert. Das Licht beschleunigt die Reaktion sehr stark, so daß der Dunkelprozeß ganz zurücktritt. Die Messungen wurden im Lichtthermostaten I mit Uviollampe als Lichtquelle ausgeführt; die Reaktions- und Mantelgefäße waren zylindrisch, wobei das Mantelgefäß breit war, so daß die Formel auf S. 339 angewandt werden konnte. Der Temperaturkoeffizient wurde gleich 1,4 gefunden. Als Lösungsmittel wurde CCl_4 benutzt. Es wurden keine Nachwirkungserscheinungen festgestellt.

Es wurde auch die Verteilung der Geschwindigkeit auf die verschiedenen Strahlen der Uviollampe bestimmt. Rechnet man diese Verteilung auf gleiche Energien um, so erhält man folgende Tabelle, die die Mittelwerte der Bromeinwirkung auf Zimtsäure in Benzol und CCl_4 enthält.

Tabelle 63.

Gelbe Linie 579 mμ	0,51	3,9%
Grüne „ 546 „	1,96	14,9%
Blaue „ 436 „	23,2	100%
Ultraviolette 366 „	4,24	32%

Es ergab sich dabei, daß das Maximum sich im blauen Teile des Spektrums befindet, und zum ersten Male wurde beobachtet, daß die Summe

der Geschwindigkeiten für die einzelnen Strahlen größer als die Geschwindigkeit bei gleichzeitiger Einwirkung aller Strahlen ist. Da aber die Energieverteilung bei der Uviollampe nur annähernd bekannt war und die benutzten Lichtfilter noch keineswegs allen Anforderungen der strengen Monochromasie entsprachen, so können diese Versuche nur als erste quantitative Vorversuche zur Lösung der interessanten Frage der Farbsummenwirkung angesehen werden. Vergleicht man diese Resultate mit den auf S. 136 angeführten über Bromabsorption, so wird man zu dem Schluß gezwungen, daß mindestens drei Absorptionsstreifen, ein photochemischer gelb-grüner, ein photochemischer blau-violetter und ein thermischer im Ultraviolett, die sich teilweise übereinander lagern, existieren müssen.

Die kinetischen Formeln konnten nicht in voller Strenge angewandt werden, da die Reaktionsgefäße nicht rechtwinklig waren und die Versuche nicht im streng monochromatischen Lichte gemacht wurden.

Einer eingehenden, streng quantitativen Untersuchung wurde dagegen von Plotnikow die Bromaddition an α-Phenylzimtsäurenitril unterworfen. Die Untersuchung wurde im konstanten monochromatischen blauen Lichte von der Wellenlänge $\lambda = 436\,m\mu$ bei konstanter Temperatur und in rechtwinkligen Reaktionsgefäßen des Lichtthermostaten I neuer Konstruktion ausgeführt. Somit sind alle Vorbedingungen für die Anwendung der mathematischen Formel (S 326) gegeben. Im Dunkeln stellt sich das Gleichgewicht etwa in 6 Tagen und im Lichte etwa in 5—6 Stunden ein. Da der Unterschied in den Geschwindigkeiten derart groß ist, kann die Geschwindigkeit des Dunkelprozesses der Bromaddition vernachlässigt werden, und wir haben es praktisch mit dem reinen Dunkellichtgleichgewicht zu tun. Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff von größter Reinheit benutzt; ebenso wurde auch für große Reinheit des Broms gesorgt. Brom greift langsam die Verbindung auch an der Seitenkette an, ebenso reagiert es in komplizierter Weise mit dem Lösungsmittel CCl_4, so daß bei langer Belichtung eine Störung der Gleichgewichtslage eintreten muß. Während der kurzen Versuchsdauer konnte keine solche Veränderung festgestellt werden. Wir haben hier zwei Reaktionskomponenten Brom und Nitril; demzufolge muß nach unseren Anschauungen die Reaktionsgeschwindigkeit gleich

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}] (a - x) - K_d x$$

sein, wo K_l die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Lichtreaktion, K_d die der Dunkelreaktion, i die Lichtabsorptionskonstante von Brom (Br_2), $(b - x)$ seine Konzentration und $(a - x)$ die Nitrilkonzentration bedeuten.

Im Gleichgewichtszustande, wo $\frac{dx}{dt} = 0$ und die Konzentration $x = y$ wird, erhalten wir für die Gleichgewichtskonstante Q den Ausdruck:

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J[1 - e^{-ip(b-y)}] (a - y)}{py} \tag{I}$$

Bei der Aufstellung dieser Gleichung sind wir von der Annahme ausgegangen, daß das Brommolekül Br_2 als einheitliche Komponente in die Reaktion eintritt. Nach unseren Anschauungen ist aber bei photochemischen Vorgängen das Atom das Ausschlaggebende; demzufolge müßte das Brommolekül als aus zwei photoaktiven Komponenten Br und Br bestehend angenommen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung nimmt dann folgende Gestalt an (vgl. S. 378):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J^2 S^2}{4V} [1 - e^{-ip(b-x)}]^2 (a - x) - K_d x,$$

wo i hier für Br genommen ist; für den Gleichgewichtszustand erhalten wir dementsprechend die Gleichung:

$$Q = \frac{J^2[1 - e^{-ip(b-y)}]^2 (a - y)}{y} \tag{II}$$

S^2 und v sind in Q eingeschlossen. Zur Entscheidung dieser wichtigen Frage wurde eine Reihe von Gleichgewichtszuständen gemessen; die Resultate sind in der Tabelle 64 wiedergegeben. Die Konstanz der Q-Werte, die nach der zweiten Formel berechnet wurden, beweist uns, daß das Brom nach dem Quadrate seiner Konzentration, also als Br + Br reagiert, und auf diese Weise erfährt unsere Annahme eine weitere Stütze.

Tabelle 64.

Versuche	*a* millinorm.	*b* millinorm.	*Q* nach (*I*)	*Q* nach (*II*)
1	50	37,74	0,14	0,90
2	50	9,81	0,31	0,88
3	25	37,28	0,96	0,90
4	25	37,34	0,94	0,87
5	25	5,69	0,31	0,89
6	25	2,169	0,54	0,85
7	20	39,49	0,84	0,82
8	10	20,22	0,97	0,87
9	5	9,968	1,18	0,87
				Mittel 0,87

Die Versuche 2 und 9 sind durch die Kurven der Fig. 203 veranschaulicht. Die Versuchstemperatur war 7^0; $i = 0{,}2156$ (für $\lambda = 436\,\text{m}\mu$). Es wurden $p = 1$ und $J = 1$ angenommen.

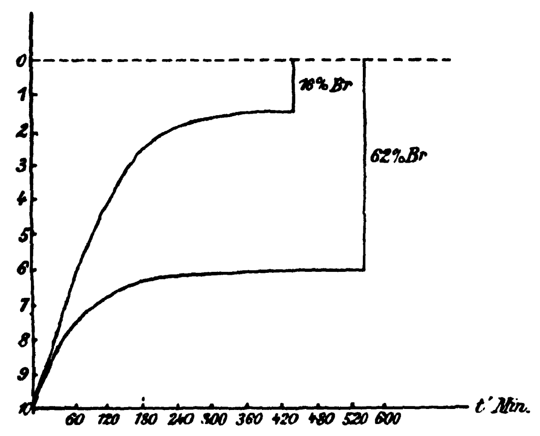


Fig. 203. Verschiedene Gleichgewichtslage.

Bei sehr schwacher Konzentration können wir die Reaktionsgleichung auf übliche Weise vereinfachen, und wir erhalten dann:

$$\frac{dx}{dt} = K_l J^2 v\, i^2 (b - x)^2 (a - x) - K_d\, x,$$

d.h. daß Brom nach der zweiten Ordnung reagieren muß und die gesamte Ordnung der Reaktion, ähnlich wie bei Chlorierungen, die dritte sein muß.

Wenn wir in unserem Falle die Hinterwand durch eine Spiegelwand ersetzen, so wird dadurch die Lichtabsorption im System vergrößert, und wir müssen dadurch eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Dibromidbildung erwarten, denn der Gleichgewichtszustand wird jetzt durch die Gleichung:

$$Q = \frac{J^2 [1 - e^{-2ip(b-y)}]^2 (a - y)}{y} \qquad \text{(III)}$$

wiedergegeben, in der i durch $2i$ ersetzt ist.

Das Verhältnis der Werte $\frac{Q\text{III}}{Q\text{II}}$ wird je nach der Stärke der Lichtabsorption verschieden sein. Bei vollständiger Absorption, wo in beiden Fällen $e^{-ip(b-y)} = 0$ ist, wird

$$\frac{Q\text{III}}{Q\text{II}} = 1$$

sein.

Bei sehr schwacher Absorption wird im einen Falle

$$QII = \frac{J^2 i^2 (b-y)^2 (a-y)}{y}$$

und im anderen

$$QIII = \frac{J^2 4 i^2 (b-y)^2 (a-y)}{y}$$

sein. Das Verhältnis wird demzufolge gleich:

$$\frac{QIII}{QII} = 4$$

sein.

Bei mittleren Absorptionen muß das Verhältnis zwischen 1 und 4 liegen. Die in der Tabelle 65 wiedergegebenen Versuche bestätigen unsere theoretischen Schlußfolgerungen zur Genüge.

Tabelle 65.

Konzentrationen		ohne Spiegel	mit Spiege	$\frac{QIII}{QII}$
a	*b*	QII	QIII	
10	18,66	1,12	1,28	1,14
10	14,25	1,12	1,61	1,40
50	3,1	0,295	0,837	3,00

Würde Brom nicht nach dem Quadratgesetz reagieren, so müßte die Schwankung des $\frac{QIII}{QII}$-Verhältnisses zwischen 1 und 2 liegen.

Bei Lichtintensitätsveränderung verändert sich das Gleichgewicht nicht mit dem Quadrat, wie es nach der Theorie sein soll, sondern annähernd mit der ersten Potenz von *J*.

Ein weiteres Studium dieser Reaktionsklasse wäre sehr erwünscht, um den Einfluß der Radikale auf die photochemische Konstante bestimmen zu können. Da die Halogene zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzen — einen am Ende des sichtbaren Teils, den anderen am Ende des Ultravioletts, die mitunter entgegengesetzte Wirkung ausüben) — so war zu erwarten, daß analog der zersetzenden Wirkung der äußersten ultravioletten Strahlen (etwa bei 220 mμ) auf die Halogenwasserstoffe auch die Dibromide eine Zersetzung im Gebiete der kürzeren Wellen erleiden werden. Und tatsächlich ergaben die von mir angestellten Versuche, daß Äthylendibromid $C_2H_4Br_2$, Äthylenchlorbromid C_2H_4BrCl, CCl_4 und zahlreiche andere Chloride im Lichte der Quarzlampe das Halogen frei machen. Könnte man die sichtbaren Strahlen abfiltrieren, so würde die Zersetzung bis zu Ende verlaufen. Somit stellt diese Reaktionsklasse auch noch reine Licht-

gleichgewichte, ähnlich wie bei den Halogenwasserstoffen dar. Es wäre sehr erwünscht, diese Lichtgleichgewichte experimentell quantitativ näher zu erforschen. Ob sie sich tatsächlich einstellen werden, ist noch fraglich, weil die nach der Abspaltung von Halogenen sich bildenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe großes Bestreben haben könnten, sich in statu nascendi zu polymerisieren. Je schwerere Radikale an der Doppelbindung hängen, desto mehr wird auch der photochemische Absorptionsstreifen des Dibromids nach dem sichtbaren Teile des Spektrums verschoben. Liegt er, wie beim Brom, im blau-violetten Teile, so muß man noch die Verteilungsformel der Lichtabsorption bei der Berechnung der Versuche zu Hilfe nehmen. Außerdem können noch verschiedene Substitutionsreaktionen an den Seitenketten eintreten, die nicht immer leicht quantitativ zu fassen sind.

Pukall hat die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung der Zimtsäure, Schmelzp. 133^0, und der drei Allozimtsäuren mit den Schmelzp. 68^0, 58^0, 42^0 gemessen und gefunden, daß die Zimtsäure die größte Geschwindigkeit hat, und daß bei den drei Allozimtsäuren die Geschwindigkeit mit der Labilität, d. h. in der Richtung der niedrigeren Schmelzpunkte, zunimmt. Daraus zieht er den Schluß, daß es sich hier nicht um Polymorphie, sondern um Isomerie besonderer Art, wo die Isomeren verschiedene Energiestufen besitzen, handelt. Weiter wurde gefunden, daß die Farbsummenwirkung keine Differenzen ergibt, wie Plotnikow und später Padoa gefunden hatten. Da aber die verschiedenfarbige Wirkung durch 50-Kerzen-Lampen, deren Birnen aus gefärbten Gläsern bestanden, erzielt wurde, und da das energetische Verhältnis der wirksamen Strahlungen nicht berücksichtigt wurde, so kann man diesem Resultat nicht viel Vertrauen schenken. Als Lösungsmittel wurde Chloroform benutzt, das bekanntlich mit Brom selbst unter Bildung von $CBrCl_3$, HBr und noch anderen, von charakteristischem Geruch begleiteten Substanzen reagiert. Deshalb bilden sich Katalysatoren, die die Reaktion auf unbekannte Weise beeinflussen und auch Nachwirkung ergeben. Der Verlauf der Reaktion ist deshalb sehr unregelmäßig und schwer reproduzierbar.

Nach de Jong soll noch eine Form mit dem Schmelzp. 32^0 existieren. Weygand und Baumgörtel haben ihre Eigenschaften näher untersucht.

Purkayastha und Ghosh haben die Bromierung von Zimtsäure und Stilben in CCl_4 und CS_2 untersucht und dabei gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität und einfach proportional der Br_2-Konzentration ist; dagegen ändert sie sich mit der Vergrößerung der Zimtsäurekonzentration immer schwächer, was eventuell durch eine desaktivierende Wirkung der Zimtsäuremoleküle durch Stöße zweiter Art erklärt

werden könnte. Die Reaktion ergab weiter eine schwache Dunkelreaktion und einen schwachen Nachwirkungseffekt. Sie nehmen an, daß intermediär Br_3 sich bildet. Weiter haben Ghosh und Basu und Bhattacharya die Bromierung von m-Nitrobenzylidenmalonester untersucht und gefunden, daß hier ähnlich dem α-Phenylzimtsäurenitril ein photochemisches Gleichgewicht sich einstellt. Dieses wurde im blauen Lichte bei CCl_4 und CS_2 als Lösungsmittel untersucht. Es verschiebt sich mit der Quadratwurzel aus der Intensität. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4 \diagdown & & \diagup COOC_2H_5 \\ & C{=}C & \\ H \diagup & & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} + Br_2 \rightarrow \begin{matrix} NO_2C_6H_4 \diagdown & & \diagup COOC_2H_5 \\ & C{-}C & \\ H \diagup & \begin{matrix} | & | \\ Br & Br \end{matrix} & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Als Lichtquelle wurde bei allen diesen Untersuchungen eine starke Metallfadenlampe von etwa 1000 HK mit entsprechenden Filtern, die aber keine strenge Monochromasie besaßen, benutzt. Die Dunkelreaktion war so schwach, daß sie vernachlässigt wurde.

Berthoud und Beranek haben die Bromierung von Zimtsäure und Stilben im Licht einer Metallfadenlampe untersucht. Die Lichtfiltrierung war ungenügend; die einwirkenden Lichtstreifen waren zu breit und griffen ineinander (557 bis 475 mμ; 520 bis 410 mμ und 460 bis 410 mμ). In dieser Beziehung ähnelt die Versuchsmethodik sehr der von Pukall mit den farbigen Lampen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich proportional der Wurzel aus der Intensität. Die Zimtsäurekonzentration beeinflußt sehr wenig die Geschwindigkeit, was ganz unverständlich ist. Bei starker Lichtabsorption des Broms ist der Reaktionsverlauf linear und umgekehrt proportional der Schichtdicke, wie es auch aus der Plotnikowschen Formel (S. 327) folgt. Bei schwacher Absorption ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der $^3/_2$ Potenz der Bromkonzentration.

Die Dunkelreaktion ist sehr schwach und hat einen unregelmäßigen Verlauf. Berthoud nimmt an, daß intermediare Zimtsäurekomplexe von der Form (Z.S.)Br sich bilden können.

Berthoud und Porret haben die Bromierung von α-Phenylzimtsäure von 546 mμ bis 350 mμ untersucht. Den Temperaturkoeffizienten haben sie gleich 1,36 gefunden. Als Lösungsmittel fungierte CCl_4. Für die Reaktionsgeschwindigkeit haben sie eine komplizierte Formel aufgestellt.

Berthoud und Nicolet haben auch die Bromierung von α-Phenylzimtsäurenitril wiederholt und ebenfalls andere Resultate erhalten, als der Verfasser im Jahre 1916 gefunden hatte. Sie nehmen z. B. an, daß die Zersetzung von Dibromid auch eine photochemische Reaktion

ist, die durch Brom sensibilisiert wird. Diese Bromwirkung wurde direkt nicht geprüft, ebenso wurde auch der Streifen der photochemischen Absorption des Dibromids nicht bestimmt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sein Beginn im sichtbaren Teile des Spektrums liegt und, da das benutzte Filter einen Spektralbereich von 460 bis 410 mμ umfaßte, daß beide Prozesse gleichzeitig verliefen und die Dunkelreaktion noch dazu kam. Vielleicht verändert sich eben dadurch das Gleichgewicht fast gar nicht mit der Intensität. Ebenso könnte auch die $^3/_2$ Potenz bei der Bromkonzentration erklärt werden, die als ein summarischer Effekt der Wirkungen verschiedener Wellenlängen mit verschieden starken Absorptionskonstanten resultiert. Als Temperaturkoeffizient für die Bromierung im Lichte wurde 1,40 und für die Zersetzung im Dunkeln 1,96 gefunden (vom Verfasser wurden 1,40 und 2,14 gefunden); für die Bromierung von Zimtsäure und Stilben dagegen wurde von ihnen 2,4 und 2,1 und von Ghosh und Basu 3,4 und 2,4 gefunden. Es ist schwer verständlich, daß der so wenig verschiedene Radikalanhang den photochemischen Temperaturkoeffizienten so stark beeinflussen sollte, besonders da in allen diesen Fällen dasselbe Lösungsmittel CCl_4 benutzt wurde (S. 238).

Das Schema der Kettenreaktionen, das Berthoud und Mitarbeiter angeben, wird von Ghosh und Mitarbeitern als unmöglich bezeichnet. Da Berthoud auch die Bildung von HBr konstatiert hatte, nimmt er an, daß parallel auch Substitutionsreaktionen verlaufen. Bauer und Daniels haben bei der Reaktion in CCl_4 die Quantenausbeuten gemessen und sie von Temperatur und Konzentration abhängig gefunden.

H. Bauer, Ber. Ber. **37**, 3317 (1904); Jour. pract. Chem. **72**, 206 (1905); Zeit. Elektroch. **12**, 788 (1906); Chem. Ztg. **30**, 192 (1906).
H. Bauer und Moser, Ber. Ber. **40**, 918 (1907).
W. Bauer und F. Daniels, Jour. Amer. ch. Soc. **54**, 2564 (1932); **56**, 378 (1934).
Berthoud und Mitarb., Helv. chim. Acta, **10**, 417 (1927); **13**, 385 (1930); **17**, 1598 (1934); Jour. chim. phys. **24**, 213 (1927); **26**, 334 (1929).
Cathala, Jour. chim. phys. **24**, 660 (1927); **25**, 183 (1928).
Fittig und Mitarb., Ann. chem. **304**, 151, **216**, 176 (1883).
Ghosh und Mitarb., Indian Jour. ch. Soc. **4**, 375, 409, 553 (1927); **5**, 183 (1918); **2**, 261 (1925); Ray-Festband 235 (1933); Zeit. phys. Chem. **9**, 152 (1930).
Herz und Mylius, Ber. Ber. **39**, 3816 (1906).
de Jong, Rec. Trav. Ch. Pays-Bas, **48**, 1092 (1929); **49**, 216 (1930).
H. Moser, Inaug.-Diss., Würzburg (1908).
M. Padoa und Mitarb., Gazetta chim. ital. **54**, 174 (1924); **56**, 375 (1926); Zeit. phys. Chem. **120**, 202 (1926).
J. Plotnikow, Inaug.-Diss., Leipzig (1905); Zeit. phys. Chem. **53**, 605 (1905); **77**, Heft 5 (1911); **78**, 293, 573 (1912); Petersb. Ak. (1916); Jour. chim. phys. **26**, 44 (1929).
K. Pukall, Inaug.-Diss., Breslau (1927); Meyer und Pukall, Zeit. phys. Chem. **145**, 360 (1929).

Reich van Wijk Waetle, Helv. chim. Acta **4**, 242 (1921); **3**, 293 (1921).
Weygand und Baumgörtel, Ber. Ber. **65**, 693 (1932).

Tolan (C_6H_5-C⋮C-C_6H_5) und Stilben.

Bei Einwirkung von Brom auf Tolan in CCl_4-Lösung entsteht Cis-Dibromtolan bis 30% Ausbeute. Bei Bromierung von Stilben in methylalkoholischer Lösung entsteht bis 90% Trans-Dibromstilben (Sechi Kato).

Sechi Kato, Sc. Pap. Res. Phys. Ch. **11**, 89 (1932) Tokyo.

Brom und Azetylen.

Boocher und Rollefson haben die Bromierung von CH ≡ CH zu CrH_2Br_2 und weiter zu $CrH_2Br_2 + Br_2 \rightarrow C_2H_2B_4$ untersucht. Die Quantenausbeuten bei verschiedenen Temperaturen, Wellenlängen und Drucken schwanken von 53 000 bis 330 000%. Der Reaktionsmechanismus ist kompliziert.

J. Boocher und G. Rollefson, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2288 (1934).

Bromsubstitution.

Aliphatische Verbindungen.

Auf Methyl- und Äthylalkohol wirkt Brom sehr intensiv ein. Nach Dhar und Bhattacharya ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität.

Verma und Dhar haben die Bromierung von Propyl-, iso-Propyl-, und Butylalkohol kinetisch untersucht. Propylenglykol wird durch Bromwasser zu Methylglyoxal CH_3COCHO und Azetol CH_2CO-CH_2OH oxydiert. Aus Dimethyläthylenglykol entsteht Diazetyl $CH_3COCOCH_3$. Glyzerin geht in Glyzerose, Mannit in Mannose über (Ciamician und Silber, Ciusa, Klinger).

Aus Äther erhält man Monobromazetaldehyd CH_2BrCHO (Mauguin).

Mit Milchsäure, Mandelsäure, Phenylmilchsäure, Zitronensäure, Weinsäure usw. reagiert Brom proportional der Säurekonzentration, umgekehrt proportional seiner Konzentration und proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität. Es haben sich katalytische Wirkungen von HBr, HBr_3, negative Wirkung von O_2, Nachwirkungserscheinungen und Dunkelreaktionen ergeben (Purkayastha, Ghosh, Mukerji, Basu, Dunnicliff, Joshi). (Über die Wirkung auf $K_2C_2O_4$ und Rochellesalz s. S. 547.)

Die Bromierung von Heptan und Hexan hat Pusch näher untersucht. Auf CCl_4 wirkt Brom auf unbekannte Weise ein, indem ein periodischer Reaktionsverlauf sich einstellt (S. 294).

Zyklische Verbindungen.

Benzol und Äthylbenzol.

In starkem Lichte erhält man Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$, in schwachem kann sich auch C_6H_5Br bilden. Den Temperaturkoeffizienten der Reaktion im blau-violetten Gebiete hat Plotnikow gleich 1,4, Meidinger-Rabinowitsch gleich 1,6 gefunden. Der letztere findet die Quantenausbeute unabhängig von der Wellenlänge und abhängig von der Temperatur. Ähnliches findet auch Meidinger. Nach Young und Style bildet Brom Solvate, was bei der Aufstellung des Mechanismus der Reaktion berücksichtigt werden muß. Bei Äthylbenzol tritt Brom in die Seitenkette unter Bildung von $C_6H_5C_2H_4Br$ ein (Le-Blanc und Andrich).

Le-Blanc und Andrich, Zeit. wiss. Phot. **15**, 148, 183, 197 (1915).
Meidinger, Zeit. phys. Chem. **5**, 29 (1929).
J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **78**, 293, 573 (1912).
Rabinowitsch, Zeit. phys. Chem. **13**, 190 (1932).
Young und Style, Far. Soc. **27**, 413 (1931).

Toluol $C_6H_5CH_3$.

Im schwachen diffusen Lichte erhält man o- und p-Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$; im starken Lichte bildet sich dagegen Benzylbromid $C_6H_5CH_2Br$ (Schramm, van der Laan). Nach Le-Blanc und Andrich soll die Bildung von Benzylbromid in verschiedenen Regionen des Absorptionsspektrums konstant sein.

Diese Reaktion wurde von Bruner und seinen Mitarbeitern, ferner von Le-Blanc und Andrich näher untersucht; sie hat sich als sehr kompliziert erwiesen. Brom greift das Molekül vorwiegend in der Seitenkette unter Bildung von Benzylbromid und auch im Kern unter Bildung von Bromtoluol an. Es bilden sich außerdem Additionsprodukte, Kondensationsprodukte, Peroxyde und Oxydationsprodukte. Wasser wirkt beschleunigend, Sauerstoff hemmend, außerdem bilden sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs Nachwirkungserscheinungen, die durch Jod oder beim Erwärmen auf 100^0 aufgehoben werden. Der Reaktionsverlauf wird durch Lichtintensität, Wellenlänge und Temperatur beeinflußt und ist sehr unregelmäßig und schwer reproduzierbar. Bruner findet den Einfluß der Temperatur groß, Le-Blanc dagegen klein.

Von Pusch und Noddack wurden die Quantenausbeuten bestimmt. Nach Luther und Goldberg verursacht O_2 keine Hemmung der Reaktion, dagegen finden Bruner und Czarnecki eine negative Wirkung. Jod hebt diese Wirkung auf. In Abwesenheit von O_2 ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtintensität, der Toluolkonzentration und unabhängig von der Br_2-Konzentration.

Svensson findet, daß HBr beschleunigend und Alkohol hemmend wirkt. Ähnlich verhält sich auch Xylol.

Die Wirkung des Broms auf Hexan und Äthylbenzol verläuft anders.

Bruner und Mitarb., Ac. Cracovie 693 (1907); 221 (1909); 516, 560 (1910).
F. van der Laan, Chem. Weekbl. **3**, 15 (1906); Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **26**, 1 (1907).
Le-Blanc und Andrich, Zeit. Elektroch. **20**, 543 (1914); Zeit. wiss. Phot. **15**, 148 (1915).
Luther und Goldberg, Zeit. phys. Ch. **56**, 43 (1906).
W. Noddack, Zeit. Elektroch. **27**, 359 (1921).
L. Pusch, Zeit. Elektroch. **24**, 336 (1918).
Schramm, Ber. Ber. **18**, 606 (1880).
T. Svensson, Zeit. wiss. Phot. **20**, 201 (1921).

Andere Bromierungen.

p-Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$ reagiert mit Brom im Lichte unter Bildung von $C_6H_4Br(CH_2Br)$. Brom tritt wiederum in die Seitenkette ein (Beilstein, Radziszewsky, Gerhard, Fittig). Am stärksten sollen nach Schramm und Zakrszewsky die gelbgrünen Strahlen wirken.

Bei Pseudokumol $C_6H_3(CH_3)_3$ tritt Brom in die Seitenketten ein. Im Dunkeln bildet sich Monobrompseudokumol $C_6H_2Br(CH_3)_3$; es erfolgt also eine Kernsubstitution.

Pentamethylbenzol und Durol sollen Brom im Kern auch im Lichte substituieren.

o, p-Butyltoluol wird im Sonnenlichte von Brom in der Seitenkette bis zu 89% substituiert, teilweise auch im Kern (11%).

Das o-Butyltoluol wird ausschließlich im Kern substituiert (Salibil).

Fittig, Eders' Jahrb. 343 (1906).
Gerhard, ebd.
Radziszewsky, ebd.
Salibil, Akad. Krakau, 606 (1910).
Schramm und Zakrszewsky, Wien. Monatsh. **8**, 313 (1887).

Brom und Zyklohexan.

L. Pusch hat zuerst diese Reaktion photochemisch untersucht. Es wurde nicht mit monochromatischem Licht gearbeitet, sondern mit einem relativ breiten Band mit dem Schwerpunkt bei 470 mμ, das in dem kontinuierlichen Teile des Absorptionsspektrums liegt. W. Noddack hat die Quantenausbeute bestimmt. Wood und Rideal fanden, daß die Gleichgewichtskonstante proportional dem absorbierten Licht (d. h. der Zahl der absorbierten Quanten) und der Bromkonzentration, aber unabhängig von der Konzentration des Zyklo-

hexans und der Temperatur ist. Die Quantenausbeute haben sie nicht bestimmt. Sauerstoff hemmt die Reaktion proportional seiner Konzentration; es ist auch eine Dunkelreaktion vorhanden, die einen kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt und deshalb scheinbar eine Wandreaktion ist. Die Versuche sind bei monochromatischem Lichte 546 mμ ausgeführt worden, das in das Gebiet der bandenhaften Absorption des Broms fällt, wo, wie man annimmt, das Brommolekül nicht in Atome gespalten, sondern nur angeregt wird, obgleich die Dissoziationsenergie kleiner als die absorbierte Lichtenergie ist.

Jost hat den Reaktionsverlauf dieser Reaktion nochmals im Bandenteil und im kontinuierlichen Teil der Absorption untersucht. Leider war das Licht nicht monochromatisch. Auch die Temperatur war zu hoch, nämlich zwischen 70° und 100°; da die Reaktionsgefäße aus Quarz waren, so war die Dunkelreaktion sehr klein. Die Geschwindigkeit hat sich ebenfalls proportional dem absorbierten Lichte ergeben und umgekehrt proportional der Sauerstoffkonzentration. Dagegen hat sich eine Abhängigkeit auch von der Zyklohexankonzentration und ein merklicher Temperatureinfluß ergeben. Die Reaktion verläuft in beiden Gebieten praktisch gleich. Die Quantenausbeute ist variabel und stark verschieden von Eins.

L. Pusch, Z. Elektrochem. **24**, 336 (1918).
W. Noddack, Z. Elektrochem. **27**, 359 (1921).
B. Wood und E. Rideal, J. chem. Soc. London, 2466 (1927).
W. Jost, Zeit. phys. Chem., 291, Festband (1931).

Naphthalinbromierung.

Nach Kozak und Pazdor ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der ersten Ordnung und besitzt zwei Maxima: ein kleines im gelben, ein großes im blauen Gebiete. Bei Naphthalinalkylderivaten hat man Additions- und Substitutionsreaktionen gefunden. Bei den ersteren konnte keine Wirkung im gelben Teile des Spektrums festgestellt werden.

I. Kozak und Pazdor, Bull. int. Arc. Pol. S. 477, 489 (1934).

Photolyse.

Bromoform.

Nach Schoorl und van der Berg zersetzt sich das siedende Bromoform $CHBr_3$ im Sonnenlicht in Br_2, HBr, CBr_4, H_2O, CO und CO_2. Der Reaktionsmechanismus wurde nicht näher untersucht.

N. Schoorl und L. van der Berg, Pharm. Weekblad, **42**, 297 (1905); **43**, 432 (1906).

Sauerstoffverbindungen.

Kaliumbromat $KBrO_3$ zersetzt sich nach W. Oertl bei kräftiger Belichtung mit ultravioletten Strahlen in Sauerstoff und KBr. Die Zersetzung soll sogar im festen Zustande stattfinden. Die Gegenwart von Zucker beschleunigt die Reduktion (Ross).

W. Oertl, Chem. Zentralbl. I, 1547 (1914).
Ross, Jour. Americ. chem. Soc. **28**, 786 (1906).

Benzoldibromsulfamid.

Benzoldibromsulfamid $C_6H_3Br_2SO_2NH_3$ spaltet im Lichte Brom ab (J. Kastle und W. Beatty, Benrath).

J. Kastle und W. Beatty, Chem. Zentralbl. **1**, 578 (1897).
A. Benrath, Ann. d. Chem. **382**, 222 (1911).

Äthylendibromid.

Das Äthylendibromid $C_2H_4Br_2$ und das Äthylenchlorbromid C_2H_4BrCl zersetzen sich im Lichte der Quarzlampe in Cl, Br und andere Verbindungen von noch unbekannter Zusammensetzung. Die Reaktion ist der Zersetzung von CCl_4 ähnlich (Plotnikow, unveröffentl. Versuche).

Äthylbromid.

Nach Stobbe und Schmitt zersetzt sich Äthylbromid im Quarzgefäß unter Einwirkung des Eisenbogenlichtes unter Freiwerden von Brom sehr unregelmäßig (s. Tabelle 66).

Tabelle 66.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Titerverbrauch von 1/100 n-Thiosulfatlösung auf 1 cm³ des Reaktionsgemisches
10	0,33
20	0,07
30	0,16

Man erhält ein Minimum. Vielleicht hätte sich beim weiteren Verfolg der Reaktion ein periodischer Verlauf ergeben.

Stobbe und Schmitt, Z. wiss. Phot. **20**, 74 (1921).

Jod.

Das Jodatom ist auch photochemisch sehr aktiv und ähnelt in seinen Eigenschaften dem Chlor und Brom weitgehend.

Beim Chlor ist die Tendenz, im Lichte beständige Verbindungen zu bilden, besonders stark ausgeprägt. Aus diesem Grunde tritt die Lichtwirkung hauptsächlich in der Form der Beschleunigung dieser

Vorgänge auf. Die Zersetzung der Chlorverbindungen geht sehr schwer vor sich und gelingt nur bei der Einwirkung der äußersten ultravioletten Strahlen, wie wir es an der Zersetzung von HCl-Gas, CCl_4 usw. gesehen haben.

Brom nimmt eine Mittelstellung ein und ergibt sehr leicht verschiedene photochemische Gleichgewichte, die nach der einen oder anderen Seite leicht verschoben werden können.

Das Jod bildet wiederum im Gegensatz zu Chlor verhältnismäßig unbeständige Verbindungen, und deshalb besitzen seine Lichtreaktionen hauptsächlich den Charakter der Zersetzungen im Lichte.

Die direkte Verbindung des freien Jods im Lichte mit anderen Elementen oder Verbindungen geht sehr schwer vor sich, und solche Vorgänge sind Ausnahmefälle.

Somit tritt der Einfluß des Atomgewichtes deutlich zutage: mit seiner Vergrößerung wächst die chemische Instabilität der Verbindungen. Die photochemisch charakteristischen, atomistischen Eigenschaften bei allen Elementen dieser Gruppe bleiben dieselben, so ist z. B. der Temperaturkoeffizient des Jods gleich 1,45; die Streifen der photochemischen Lichtabsorption liegen auch im blauvioletten und ultravioletten Teil des Spektrums und üben entgegengesetzte Wirkung aus. Die photokatalytischen Eigenschaften des Jods sind viel schwächer ausgeprägt als bei Chlor und Brom.

Da das Jod relativ stabile Verbindungen JCl und JBr bildet, so können sie, da Cl und Br als Begleiter des Jods in Form von geringen Verunreinigungen immer vorhanden sind, katalytische Wirkungen ausüben. Die Absorptionsspektra dieser Verbindungen sind von Cordes, Gibson, Ramsperger, Patkowsky, Curtis u. a. gründlich untersucht worden. J_2-Dampf soll einen Budde-Effekt zeigen (Narayana). Die Absorption des Jods ist von Franck, Dymond, Mecke, Brown, Turner, Pringsheim, Rosen, Sponer, Watson, van Vleck, Kimmura u. a. untersucht worden.

Brown, Phys. Rev. **38**, 1187 (1931).
H. Cordes, Zeit. Phys. **74**, 34 (1932) (mit ausführl. Literatur).
Dymond, Zeit. Phys. **34**, 553 (1925).
Franck, Far. Soc. **21**, 536 (1925).
Gibson und Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 598 (1927).
Kimmura, Sci. Pap. Phys. Tokyo **10**, 33 (1929).
Mecke, Ann. Phys. **71**, 104 (1923).
Narayana, Curr. Sci **1**, 348 (1933) (Bangalore); Indian Jour. of Phys. **9**, 91, 111, 117 (1934) (mit ausführl. Liter. über Buddeeffekt).
Patkowsky und Curtis, Far. Soc. **25**, 725 (1929).
Pringsheim und Rosen, Zeit. Phys. **50**, 1 (1928).
Rice, Nature **123**, 347 (1929).
H. Sponer und Watson, Zeit. Phys. **56**, 184 (1929).

Turner und Mitarb., Phys. Rev. **27**, 397 (1926); **37**, 1023, 1684 (1931); Zeit. Phys. **65**, 464 (1930).
van Vleck, Phys. Rev. **40**, 544 (1932).

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoffgas.

Tyndall hat schon im Jahre 1865 die Bildung der violetten Wolken von Jod beim starken Belichten des Jodwasserstoffs beobachtet. Lemoine (1877) berichtet auch über die Zersetzung von HJ in H_2 und J_2. Auch festes HJ zersetzt sich im Sonnenlichte (Dhar und Sanyal).

Die erste quantitative Messung dieser Reaktion rührt von M. Bodenstein her (1894). Er fand, daß die Zersetzung im Dunkeln bimolekular und im Lichte unimolekular verläuft, d. h. im Dunkeln nach dem Schema:

$$2\,HJ = H_2 + J_2$$

und im Lichte:

$$HJ = H + J.$$

Auch hier haben wir es mit einem Lichtgleichgewichte von der Form

$$HJ \underset{\text{kurz } w.}{\overset{\text{lang } w.}{\rightleftarrows}} H + J$$

zu tun, nur mit dem Unterschiede, daß hier das langwellige Licht zersetzend und das kurzwellige bildend wirkt.

Es wurde keine merkbare Lichtabsorption im sichtbaren Teile des Spektrums beobachtet, und trotzdem verläuft die Reaktion unter Einwirkung der sichtbaren Strahlen. Bodenstein und Wollgast (1908) haben diese Befunde nochmals geprüft und bestätigt.

Coehn und Stuckardt fanden, daß im Licht der Quarzlampe auch eine Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Bestandteilen bis 8% stattfindet. Somit stellt diese Reaktion, ähnlich wie bei HCl und HBr, ein photochemisches Gleichgewicht dar, das durch Strahlen verschiedener Wellenlängen reguliert wird. Näheres über den inneren Mechanismus der Zersetzung und eventuellen Bildung von HJ wissen wir nicht. Es wäre von Interesse, diese Reaktion näher zu untersuchen. Besondere Aufmerksamkeit muß dem Temperatureinfluß und der Bestimmung der photochemisch aktiven Lichtabsorptionszone gewidmet werden. Da die Lichtabsorption im Blauen oder Violetten sehr gering zu sein scheint, so können hier zwei Möglichkeiten auftreten: entweder ist die Reaktion ungemein lichtempfindlich, oder die Reaktion wird durch das sich bildende Jod autokatalytisch beschleunigt. Da die Reaktion auch im Dunkeln, wenngleich langsam, vor sich geht, so müssen immer Spuren von Jod in genügender Menge

vorhanden sein, um den photochemischen Vorgang in Bewegung zu setzen.

Auch die entgegengesetzte Reaktion der Bildung von HJ muß sorgfältig kinetisch untersucht werden. Falls hier die Reaktion durch andere Komponenten verursacht wird, so müssen der photochemische Temperaturkoeffizient und die aktive Lichtabsorptionszone auch andere sein. Smits und Aten haben über die Zersetzung von HJ qualitative Versuche angestellt (1910).

Nach Rollefson und Booher beginnt die kontinuierliche Absorption bei 334 mμ, im flüssigen Zustande bei 355 mμ. Die Grenze des Beginns der Absorption könnte schon bei 460 mμ, bei großen Schichtdicken noch weiter im sichtbaren Teil des Spektrums liegen. Aus den thermischen Daten folgt, daß der Molekelzerfall in Atome im Intervall von 412—312 mμ vor sich gehen muß. In der Tat wirkt das Sonnenlicht zersetzend. Deshalb braucht man zur Erklärung des Beginns der Reaktion keine Sensibilisierung durch das vorhandene freie Jod anzunehmen. Auch Datta findet, daß die Dissoziation bei 404 mμ beginnt, was einer Dissoziationsarbeit von 70,8 kcal entsprechen würde. Die Dissoziationswärme wurde gleich 71,1 kcal gefunden. Lewis meint durch seine Versuche festgestellt zu haben, daß beim Zerfall des HJ keine Anregung, sondern eine direkte Dissoziation in H- und J-Atome stattfindet.

Die Quantenausbeute ist nach Warburg und Rump mit der Konzentration sehr variabel. Bei kleinen Konzentrationen ist sie sehr klein; dann wächst sie bis 200% an.

Bodenstein und Mitarb., Zeit. phys. Chem. **22**, 23 (1897); **13**, 56 (1894); **61**, 447 (1908); **119**, 123 (1926); Far. Soc. **21**, 525 (1926).
Coehn und Stuckardt, Zeit. phys. Chem. **21**, 722 (1916).
A. Datta, Zeit. Phys. **77**, 404 (1932).
N. Dhar und Sanyal, Jour. phys. Ch. **29**, 926 (1929).
Lemoine, C. R. **85**, 144 (1877); **93**, 514 (1881).
B. Lewis, Jour. phys. Chem. **32**, 270 (1928).
G. Rollefson und Booher, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 1728 (1931).
A. Smits und Aten, Zeit Elektroch. **16**, 264 (1910).
Tyndall, Chem. News **18**, 266 (1865).
E. Warburg und Mitarb., Preuß. Ak. 314 (1916); 300 (1918); Zeit. Phys. **47**, 305 (1928).

Jodwasserstoffoxydation.

Die Reaktion $2\,HJ + O = J_2 + H_2O$ geht auch im Dunkeln mit merklicher Geschwindigkeit vor sich, wird aber im Licht stark beschleunigt. Da das Endprodukt — das Jod — sich leicht titrimetrisch bestimmen läßt, so ist diese Reaktion ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Mit reinem Jodwasserstoff ist nicht leicht

zu operieren, deshalb nimmt man irgendein Jodsalz, meistens KJ, und fügt ihm irgendeine Säure, wie H_2SO_4, HCl, d. h. $H^{\cdot}$, hinzu, so daß praktisch in der Lösung dieselbe Reaktion $2\,H^{\cdot} + 2\,J' + O = H_2O + J_2$ vor sich geht, mit dem Unterschiede natürlich, daß die indifferenten $K^{\cdot}$-, SO_4''-, Cl'-Ionen irgendwelche desaktivierenden Wirkungen, d. h. Komplikationen, hervorrufen können. Da Sauerstoff ein Gas ist, so entsteht sofort eine andere Schwierigkeit, nämlich für genügend große Sauerstoffkonzentration zu sorgen, weil die Löslichkeit von O_2 in Wasser und besonders noch in Gegenwart anderer gelöster Substanzen sehr gering ist. Hier können zwei Wege eingeschlagen werden. Erstens: man verzichtet auf große Jodausscheidung und arbeitet nur mit der Sauerstoffportion, die in der Lösung gelöst ist; zweitens: man sorgt für ständige Sauerstoffzufuhr durch starke Zerstäubung bei konstantem Sauerstoffvolumen. Der dritte Weg — technisch der einfachste — der direkten Durchleitung des Gases ist der unzuverlässigste bei Reaktionen dieser Art, weil einerseits die Löslichkeit veränderlich ist, zweitens die Gasgeschwindigkeit gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit ungenügend groß sein könnte und drittens die flüchtigen Produkte, wie J_2, Br_2, Cl_2, HCl, HBr, HJ im Laufe des Prozesses auf schwer kontrollierbare Weise mitgerissen werden. Bei Jod z. B., das im Institut des Verfassers geprüft wurde, hängt das Wegführen des Jods aus der Lösung stark von der KJ-Konzentration, d. h. von der J_3'-Ionenkonzentration ab, denn mitgeführt mit dem Gas wird nur die J_2-Molekel. Bei reiner Jodlösung verschwindet das Jod in kurzer Zeit, bei starker KJ-Konzentration viel schwieriger, wie aus der Tabelle 67 zu ersehen ist.

Tabelle 67.

Zusammensetzung der Lösung pro 100 cm³	Mitgerissenes Jod in % beim Durchleiten von O_2 bei	
	kurzer Exposition und starkem Lichte	langer Exposition und diffusem Sonnenlicht
0,25 norm. KJ + 0,25 n. HCl	1,5	13
0,15 norm. KJ + 0,15 n. HCl	6,0	23
0,05 norm. KJ + 0,05 n. HCl	20,0	82
Jod rein	100,0	100

Aus diesen Probeversuchen kann man wichtige Schlüsse ziehen, z. B.: 1. Man könnte auf diese Weise die Konzentration von J_2 neben J_3', J_5' usw. bestimmen. 2. Das Mitführen der flüchtigen Reaktionsprodukte hängt von Lichtintensität, Konzentration der Reaktionskomponenten, Dauer und Stärke des Durchleitens des Gases und wahrscheinlich auch von der Form und Größe des Reaktionsgefäßes und von dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu der Lösungs-

geschwindigkeit ab. 3. Man darf die Versuchsresultate, die nach den drei erwähnten Methoden gewonnen sind, nicht als gleichwertig ansehen und nicht ohne weiteres miteinander vergleichen. 4. Die Durchleitungsmethode ist die unsicherste, und die Zerstäubungsmethode ist nur dann einwandfrei, wenn die Zerstäubung sehr intensiv, d. h. die Konstanthaltung der Gaskonzentration gesichert ist, und wenn die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Auflösungsgeschwindigkeit genügend klein ist, (was meist der Fall ist), damit die Konstanthaltung der Gaskonzentration nicht beeinträchtigt wird. 5. Es ist Zeit und Mühe wert, eine kompliziertere Apparatur aufzubauen, damit die schwer kontrollierbaren und schädlich wirkenden Faktoren eliminiert werden können. Die Zerstäubungsmethode hat noch den Vorzug, daß der Reaktionsverlauf linear ist, daß man ihn manometrisch nach der Volumabnahme des O_2 mißt, wodurch alle Fehler der chemischen Methoden eliminiert werden und alle Störungen des Reaktionsverlaufs deutlich hervortreten müssen. Das waren die Beweggründe, die den Verfasser bewogen haben, die Lichtthermostaten I und VI zu bauen. Die Oxydation von HJ wurde mit dem Thermostaten I, die Oxydation von CHJ_3 mit II untersucht. Bei I wurde mit Hilfe eines hohlen Glasschwimmers für die Isolierung der Reaktionsflüssigkeit gegen den Sauerstoff der Luft gesorgt. Es sei noch auf eine Arbeit Pedersens hingewiesen, der allerdings bei einer anderen Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Schüttelgeschwindigkeit gefunden hat. Ehe wir zur Beschreibung der Versuche übergehen, streifen wir kurz die geschichtliche Entwicklung.

Festes trocknes KJ soll nach Vogel lichtbeständig sein. Dagegen wird nach Ross beim Funkenlicht das J_2 freigemacht. Hier könnten die sich dabei bildenden O_3 und NO_2 auch mitwirken. Kristallisiertes Jodammonium wird im Lichte gelb (Eder).

H. Vogel und Pellagri stellten die Lichtempfindlichkeit des mit Jodkalium imprägnierten Papiers fest.

Wäßrige Lösungen von Jodkalium (Loew), Jod-Barium, -Strontium, -Kalzium, -Eisen, -Zink usw. (Berridge) scheiden im Lichte Jod aus. Die Mitwirkung von Sauerstoff ist dabei notwendig (Battandier, Downes und Blunt, Kailan, Schwezoff, Ross). Die Gegenwart von Kohlensäure und Zucker beschleunigt diesen Vorgang (Durewell).

H. Stobbe und F. Steinberger haben im Sonnen- und Quarzlampenlicht die Zersetzung verschiedener neutraler Jodide untersucht. Obwohl die Arbeit im Jahre 1927 gemacht worden ist, wo die experimentelle Technik schon weit vorgeschritten war, arbeiteten die beiden Forscher nach ganz alten Methoden: ohne Thermostaten, mit nicht monochromatischem Licht, ohne konstante Sättigung mit den Gasen usw

Die Arbeit muß daher trotz ihres neuen Datums zu den alten Arbeiten, die etwa vor 35 Jahren gemacht wurden, gerechnet werden, und ihre Resultate müssen auch entsprechend bewertet werden. Bemerkenswert ist allein das Ergebnis, daß auch im äußersten Ultraviolett der Quarzlampe die Reaktion lichtempfindlich ist. Ob das bei diesen Versuchsbedingungen von der Bildung von H_2O_2 oder Ozon herrührt oder andere Ursachen hat, muß noch gründlich nachgeprüft werden. Hymas hat gefunden, daß KJ sich im Intervalle von 300 bis 240 mμ in reinem Zustande zersetzt, was auf Grund der Versuche von Pohl und Hilsch mit KBr (s. S. 128) auch zu erwarten war. Suryanarayana hat die Zersetzung der wäßrigen KJ-Lösung untersucht.

Die Zersetzung der Alkalihalogene in Azetonlösung haben Morgan, Lammert und Crist studiert. Nach Butkow soll die Zersetzung von KJ bei 270 mμ in Wasser so vor sich gehen, daß die Lösung alkalisch wird.

Eine Lösung von $KJ + HgJ_2$ in Gegenwart von met. Hg scheidet Jod aus, das sich mit Hg zu HgJ_2 verbindet. Die Lösung wird alkalisch. Nach Stafford-Hatfield soll diese Reaktion nur in Gegenwart von Spuren von Eisensalzen als Lichtkatalysatoren stattfinden.

Die Oxydation von HJ im Lichte in Gegenwart von O_2 haben weiter Mc Crea, Bell, Bunlard und Creighton untersucht. Der letztere, dessen Untersuchungen schon in das Jahr 1908 fallen, hat die Lösungen in Flaschen dem Sonnenlichte ausgesetzt und durch verschiedene Filter geschützt. In der Tabelle 68* sind die Durchlässigkeiten der Filter und die relative Wirkung der Strahlen, die durch Titration von Jod mit 0,001 n $Na_2S_2O_3$ bestimmt wurde, angegeben.

Tabelle 68.

	Filterdurchlässigkeit	Jodausscheidung
Rot	590—680 mμ	0,11
Grün	490—590 „	0,59
Blau	410—500 „	3,34

Es wurde auch der Einfluß der H_2SO_4 Konz., der Intensität des Lichtes und die Ordnung, die nahe Eins gefunden wurde, untersucht.

Lemoine fand, daß die wäßrige Lösung von Jodwasserstoff sowohl im Dunkeln wie auch im Licht nur bei Anwesenheit von Sauerstoff zersetzt wird. Das Licht, insbesondere blaues und violettes, beschleunigt den Vorgang ungemein. Die Zersetzung erfolgt nach folgendem Schema:

$$2\,HJ + O = H_2O + J_2.$$

Eigentlich müßte diese Reaktion ein Gleichgewicht bilden. Tatsächlich, belichtet man eine wäßrige Jodlösung sehr lange Zeit mit

starkem Licht einer Görz-Beck-Kohlenbogenlampe von etwa 100 Ampere, so stellt man in der Tat fest, daß die Lösung sauer wird (Plotnikow, unveröffentlichter Versuch).

Bates und Lavin haben die Oxydation von HJ durch O im Gaszustand bei 0^0 untersucht. Intermediär bildet sich dabei $O_2 + H = HO_2$ von einer Lebensdauer von etwa 10^{-8} bis 10^{-9} sek. Leeds war der erste, der die Reaktion einer eingehenden Untersuchung unterworfen hat. Für seine Versuche hat er angesäuerte Lösungen von Jodkalium, Jodlithium, Jodkadmium usw. verwendet. Durch die Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3 und andere wird Jodwasserstoff freigemacht, und die Oxydation erfolgt nach dem oben angegebenen Schema. Er untersuchte den Einfluß der verschiedenen Säuren, Metalle, Lichtquellen und Wellenlängen des Lichtes.

Smith hat vorgeschlagen, die Reaktion zur Aktinometrie zu verwenden. J. Pinnow fand den beschleunigenden Einfluß von Fluoreszein, Chinin, Akridin auf diese Reaktion. Äther, Benzol, Chloroform usw. wirken beschleunigend (Gomberg). Auch A. de Hemptinne, Hartley, Jodlbauer, Straub haben sich mit dieser Reaktion beschäftigt und besonders die Einwirkung der Katalysatoren geprüft. Da alle diese Forscher nicht auf die quantitative Bestimmung der Sauerstoffkonzentration, Konstanz der Temperatur und der Lichtintensität, Monochromasie usw. geachtet haben, so besitzen die Versuche nur einen rein qualitativen, orientierenden Charakter.

Die ersten eingehenden quantitativen Untersuchungen rühren von J. Plotnikow her. Der Verfasser hatte sich die Aufgabe gestellt, den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion näher zu erforschen. Die Untersuchung wurde bei konstanter Temperatur und Lichtintensität, mit quantitativ bestimmbaren Konzentrationen der Reaktionskomponenten in seinem Lichtthermostaten I mit hohlem Glasschwimmer ausgeführt. Die Ergebnisse sind folgende:

Der Reaktionsverlauf im Dunkeln erfolgt nach der Gleichung:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = K_d (KJ)^{1/2} (HCl)^{1/2} (O_2).$$

Da die Konzentrationen von KJ und HCl (eventuell H_2SO_4) sehr groß gegenüber der des sehr wenig löslichen O_2 genommen werden, so verläuft die Reaktion in bezug auf die Abnahme der Sauerstoffkonzentration monomolekular. Die Werte der KJ- und HCl-Konzentrationen werden mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu einer Konstante K_d vereinigt. Die letztere wird dann nach der Formel

$$K_d = \frac{\log(O_2)' - \log(O_2)''}{t'' - t'}$$

berechnet.

Für die Lichtreaktion gilt dieselbe Gleichung, nur daß $K_l I$ an die Stelle von K_d tritt, wo K_l die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante und I die Lichtintensität bedeuten. Mit anderen Worten: der Prozeß verläuft im Dunkeln wie auch im Lichte nach der Gleichung der Reaktionen erster Ordnung in bezug auf die Sauerstoffkonzentration, falls KJ und HCl in großem Überschusse genommen werden. Die Versuche sind sehr gut reproduzierbar. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion hat sich gleich 1,40 ergeben, was den Verfasser veranlaßt hat, diesen Wert als charakteristisch für alle Halogenreaktionen im Lichte anzusehen. Diese Reaktion hat auch weiter Anlaß zur Aufstellung des »Additionsgesetzes« gegeben. Als positive Katalysatoren wirken: Chinin, Äskulin, $CHCl_3$, $UO_2(NO_3)_2$, Uranin, Eosin. Charakteristisch ist das Verhalten von $CuSO_4$, das im Lichte verzögernd, im Dunkeln beschleunigend wirkt.

Ganz unverständlich war der Befund, daß die klare Lösung durch sichtbares, blau-violettes Licht, das sie nicht merklich absorbiert, zersetzt wird, und daß das entstehende freie Jod, oder, richtiger gesagt, das J_3'-ion, das die Strahlen stark absorbiert, die Reaktion nicht hemmt. Unwillkürlich tauchte der Gedanke auf, daß diese Reaktion eine autokatalytische ist, d. h. daß das J_3', das in Spuren immer vorhanden sein muß, die eigentliche Photoreaktionskomponente ist. Um das zu entscheiden, müßten zwei Versuchsreihen ausgeführt werden. In der einen müßte die Jodlösung in KJ, d. h. das J_3'-ion, als äußerer Lichtfilter, in der anderen als innerer Lichtfilter fungieren. Ist unsere Vermutung richtig, so muß im ersten Falle die Reaktion stark gehemmt werden, im zweiten nicht.

Diese Versuche wurden auf Veranlassung von J. Plotnikow durch dessen Schüler N. v. Strachow auf die übliche Weise in dem Plotnikowschen Lichtthermostaten I ausgeführt. Nur die Reaktionsgefäße waren mit planparallelen Wänden versehen.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. In der ersten wurde Jod-Jodkaliumlösung als »äußeres« Lichtfilter benutzt. Dabei hat sich ergeben, daß die hemmende Wirkung dieses Jodfilters infolge der starken Absorption der blauen und violetten Strahlen sehr groß ist. Eine 25,6 millinormale Lösung von J_2 bei einer Schichtdicke von 2,0 cm brachte praktisch die Lichtreaktion zum Stillstand, und die Reaktion verlief mit der ihr entsprechenden Dunkelgeschwindigkeit. Die Konstante fiel von 120 auf 8 herab (s. Tab. 69 und Fig. 204).

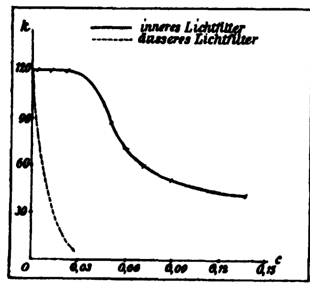


Fig. 204. Innere und äußere Lichtfilterwirkung.

Tabelle 69.

In dieser Tabelle sind die Gesamtergebnisse der beiden Versuchsreihen angegeben. Die KJ- und HCl-Konzentrationen waren = 0,1 norm, $T = 20^0$. Die Reaktionsschichtdicke = 2,5 cm. Die Entfernung von der Uviollampe = 12 cm. Die Filterschichtdicke = 2 cm. Stromstärke 3,5 Ampere bei 110 Volt Netzspannung.

Die Konstanten wurden nach der obigen Gleichung (S. 535) berechnet.

Innerer Lichtfilter		Äußerer Lichtfilter	
Jodkonzentration in Millimol	*R.-G.*-Konstante $K_l \cdot 10^4$	Jodkonzentration in Millimol	*R.-G.*-Konstante $K_l \cdot 10^4$
0	120	0	120
2,7	120	2	105
12,3	120	3	80
27,0	119	8	60
53,4	80	16	16
61,3	72	25,6	8
67,9	60		Dunkelreaktionsgeschwindigkeit
87,0	50		
134,6	45		

Die Versuche haben, wie zu ersehen, die Annahme des Verfassers vollauf bestätigt. Wenn bei einer bestimmten Jodkonzentration doch eine langsame Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, so kann das durch eine zu starke Absorption, d. h. ein Zusammenschnüren der Reaktionszone auf eine dünne Schicht an der Oberfläche erklärt werden.

1920 und 1924 hat Winther diese Untersuchung fortgesetzt, ist aber zu der alten Methode des Durchleitens des Gases zurückgekehrt; als Lichtquelle diente die Quarzlampe. Die Reaktionsküvette und die davor befindliche Lichtfilterküvette standen nicht in einem Thermostaten. Als Gas wurde einmal Luft, ein anderes mal reiner Sauerstoff genommen; die Reaktionsgeschwindigkeit im Sauerstoff war 4,5 mal so groß wie die in Luft. Der Befund von Strachoff, daß das J_3'-Ion hier die Hauptphotokomponente ist, wurde von neuem entdeckt. Es wurde auch versucht, das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu der absorbierten Energie zu bestimmen, und zwar durch Messung der Lichtabsorption des J_3'-ions mittels eines Fluorometers eigener Konstruktion, das 20 bis 30% Versuchsfehler ergab. Daher zeigten auch die Werte der Lichtabsorptionskonstanten bei Änderung der Konzentration starke Streuungen; z. B. ergaben sich für die Linie 436 $m\mu$ die Werte 600, 900, 1000, 900. Als Mittelwert wurde nicht das arithmetische Mittel 850, sondern der willkürliche Wert 900 gewählt. Ob diese Schwankungen irgendwelchen Anomalien oder nur den Versuchsfehlern zuzuschreiben

sind, läßt sich infolge der nicht einwandfreien Versuchsmethode nicht entscheiden. Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten schwanken ebenfalls sehr stark. Die Temperaturkoeffizienten wurden nicht bestimmt, sondern der Wert des Verfassers für die Dunkelreaktion übernommen, der für die Lichtreaktion dagegen nicht. Bei der Aufstellung der Gleichungen wurde von dem Additionsgesetze des Verfassers Gebrauch gemacht.

Die meisten Resultate betreffs des Mechanismus der Reaktion weichen stark von denen des Verfassers ab. So wurde z. B. eine starke Induktionsperiode festgestellt, die der Verfasser nie beobachtet hatte. In demselben Jahre 1924 erschien auch eine Untersuchung von Padoa und Vita Nerina, in der an dieser Reaktion die vom Verfasser im Jahre 1912 an der Zimtsäurebromierung beobachtete Farbsummenwirkung bestätigt wurde (S. 289). 1927 haben Berthoud und Nicolet ebenfalls die Reaktion untersucht. Die Versuche wurden im Thermostaten ausgeführt, aber mit einer Metallfadenlampe als Lichtquelle und mit Filtern, die breite Spektralstreifen durchlassen, so daß von einer Monochromasie keine Rede sein kann. Es wurde mit reinem O_2 gearbeitet, aber wieder nach der Durchleitungsmethode. Die Ergebnisse weichen sowohl von denen des Verfassers wie auch von denen Winthers ab. Charakteristisch ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Intensität ist. Damit will man die Farbsummenwirkung erklären. Die Lichtabschwächung geschah durch einen rotierenden Sektor, was wegen der relativ starken Dunkelreaktion nicht einwandfrei ist (s. S. 344). Der Temperaturkoeffizient wurde gleich 1,18 gefunden (also abweichend von dem Wert 1,40 des Verfassers). Vita Nerina hat den Temperaturkoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen gemessen und dabei gefunden, daß er mit abnehmender Wellenlänge abnimmt und im blauen Gebiete gerade den Wert 1,40 besitzt, den der Verfasser für dasselbe Gebiet gefunden hatte (s. S. 238). Die Arbeiten von Padoa und Vita Nerina wurden von Winther ebenfalls beanstandet, doch sind aus dieser Polemik keine neuen Momente herauszuholen. Von Padoa und Vita wurden die Angriffe auf schöne Weise widerlegt. Aus allen diesen Untersuchungen ist zu schließen, daß die Reaktion einen komplizierten Verlauf besitzt, der gegen geringste Änderungen der Versuchsbedingungen empfindlich ist. Es wäre deshalb erwünscht, sie nochmals unter verschiedenen Versuchsbedingungen gründlich zu untersuchen. Einwandfrei zu prüfen ist der Einfluß der verschiedenen Lichtquellen, Wellenlängen und Lichtintensitäten, der Art der Zufuhr von O_2, der Gefäßform, des Reinheitsgrads der Substanzen und ihrer desaktivierenden Wirkung, verschiedener katalytischer Zusätze, verschiedener Reaktionsprodukte wie J_2, J_3', J_4', J_5' usw., deren Existenz nach den Versuchen von Hłasko

und Kadenacovna wahrscheinlich ist (die Existenz von HJ_3-Säure als relativ stabiler Verbindung wurde von ihnen nachgewiesen), des Mengenverhältnisses der verschiedenen auftretenden photoaktiven Reaktionskomponenten, der Farbsummenwirkung, der spektralen Ausbreitung der Reaktionszone unter Berücksichtigung der Arbeiten von Pohl und Hilsch (s. S. 128), der Auflösungsgeschwindigkeit im Verhältnis zu der Reaktionsgeschwindigkeit usw. Purkayastha hat die Wirkungen von J_3', Br_3', Cl_3' auf Oxydation untersucht.

Reichstein, Eventow, Kasarnovsky und Grace haben das Gleichgewicht

$$J'(H_2O)_m + J_2 \rightleftarrows J_3'(H_2O)_{m-n} + nH_2O$$

untersucht. Danach erhöht Zucker die Löslichkeit von Jod in KJ, weil es das Wasser anlagert und das Gleichgewicht verschiebt. Bei Konzentrationen über 2,6 norm erfolgt wieder Erniedrigung der Löslichkeit, weil Zucker mit J' Komplexe bildet. Gauthier hat z. B. eine feste kristallinische Verbindung $KJ(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot 2H_2O$ hergestellt. Nach E. und E. Chivnoaga sollen die braunen Jodlösungen aus feinkolloidalem J_2 bestehen, die J' adsorbieren. Über die Eigenschaften von Polyhaloiden liegen auch Untersuchungen von S. Ray vor. Alle diese Tatsachen erschweren selbstverständlich die photochemischen Untersuchungen dieser Reaktion beträchtlich.

J. Bates und Lavin, Jour. Amer. Chem. Soc. **55**, 81 (1933).
Battandier, Zeit. anal. Ch. **16**, 114 (1877).
Bell, Jour. phys. Chem. **7**, 61 (1903).
Berridge, Chem. News **72**, 175 (1895).
Berthoud und Nicolet, Helv. Acta chimica **10**, 475 (1927); Jour. chim. phys. **25**, 163 (1928).
O. Bunlard, Zeit. phys. Chem. **2**, 796 (1888).
Butkow, Zeit. Phys. **62**, 71 (1930).
E. und E. Chivnoaga, Zeit. anorg. Ch. **218**, 273 (1934).
McCrea, The Jour. of Ecology **11**, 103 (1923).
Creighton, Chem. Soc. Abst. **2**, 225 (1908); Trans. Nova Scotia hist. Sci. **12**, 40 (1908).
Downes und Blunt, Proc. Roy. Soc. **29**, 219 (1880); Analyst **79** (1880).
Durewell, Chem. Zentralb. 49 (1876).
D. Gauthier, C. R. **137**, 1259 (1903).
Grace, Jour. phys. Ch. **37**, 347 (1933).
Gomberg, Ber. Ber. **35**, 133 (1902).
Hartley, Proc. Chem. Soc. 188, (1892).
A. de Hemptinne, Zeit. phys. Chem. **26**, 728 (1898).
Hłasko und Kadenacovna, Rosz. Ch. Poljski **6**, 228 (1927).
Hymas, Jour. Chem. Soc. Indust. **50**, 81, 193 (1931).
Jodlbauer, Arch. klin. Med. **85**, 395 (1905).
Kailan, Wien. Ber. **122**, 751 (1913); Wien. Monatsh. **33**, 71 (1912); **34**, 1209 (1913).
Leeds, Phil. Mag. **10**, 89 (1880); Jour. Amer. ch. Soc. **2**, 249 (1880); Phot. News,

228 (1879); Chem. News **42**, 147, 280 (1880); Trans. Jour. Pharm. **9**, 1017 (1879).
Lemoine, Ann. chim. phys. **12**, 240 (1877).
Loew, Forts. Phys. 413 (1869); Zeit. anal. Ch. 251 (1870).
Morgan, Lammert und Crist, Jour. Amer. Ch. Soc. **46**, 1176 (1924).
M. Padoa und Mitarb., Gaz. chim. ital. **54**, 147 (1924); **55**, 87 (1925); **56**, 164, 375 (1926); **58**, 3, 647 (1928); **57**, 287 (1927); Zeit. wiss. Phot. **32**, 185 (1933).
K. Pedersen, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 2681 (1927).
Pellagri, Ber. Ber. **10**, 1383 (1877); **8**, 1357 (1875).
J. Pinnow, Ber. Ber. **34**, 2528 (1901); Jour. prakt. Ch. **63**, 239 (1901).
J. Plotnikow, Zeit. phys. Chem. **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); **111**, 171 (1924); Eder's Jahrb. 143 (1908); Jour. chim. phys. **26**, 44 (1929).
Purkayastha, Indian Jour. Ch. Soc. **7**, 991 (1930).
S. Ray, Indian Jour. Ch. Soc. **9**, 359 (1932); **10**, 213 (1933); **11**, 117 (1934).
W. Ross, Jour. Amer. Chem. Soc. **28**, 786 (1906).
E. Reichstein, Ewentow, Kasarnovsky, Zeit. anorg. Ch. **216**, 1 (1933).
Schwezoff, Jour. russ. ph. ch. Ges. **37**, 219 (1910).
H. Stafford-Hatfield, Zeit. Elcktroch. **19**, 617 (1913).
H. Stobbe und Steinberger, Zeit. anorg. Ch. **161**, 21 (1927).
Smith, Phot. News 293 (1880).
Straub, Arch. exp. Phat. Pharm. **51**, 383 (1904).
N. Strachow, Jour. russ. ph. Ch. Ges. **48**, 829 (1916); Zeit. wiss. Phot. s. Plotnikow, **18**, 227 (1919).
Suryanarayana, Jour. Sci. Ass. Mahar. Coll. Vizianagaram **2**, 12 (1924); Chem. News **129**, 108 (1924).
Ch. Winther, Det. Dans. vid. Sel. mat. Fys. Medd. **11**, 1 (1920); Zeit. ph. Ch. **108**, 136 (1924); **113**, 275 (1924); **3**, 299 (1929); Zeit. wiss. Phot. **31**, 217, 257 (1933); **33**, 52 (1934).
N. Vita, Gaz. chim. ital. **63**, 211 (1933).
H. Vogel, Pogg. Ann. Phys. **119**, 497 (1863).

Jodoformoxydation.

Die erste Beobachtung über die Lichtempfindlichkeit von Jodoform rührt von E. Humbert her (1855). Nach ihm hat sich eine Reihe von Forschern mit dieser Reaktion beschäftigt, ohne nennenswerte Erfolge zu erzielen. (Schaer, Fleury, Bougault, Kremers und Koske, Schuyten, Christensen.) Hardy und Frl. Willcock fanden, daß die Zersetzung von Jodoform in Benzol, CS_2, Vaseline und Chloroform nur in Gegenwart von Sauerstoff stattfindet. Im Dunkeln geht die Reaktion nicht vor sich. Das belichtete Jodoform zersetzt sich auch nach dem Verdunkeln mit einer geringeren Geschwindigkeit weiter. Chloride und Nitrate rufen eine Zersetzung auch im Dunkeln hervor. Sulfate und Karbonate wirken verzögernd. Shoorl und van der Berg gelang es, die Zersetzung auch im Dunkeln bei höheren Temperaturen herbeizuführen. Sie geben folgendes Reaktionsschema an:

1. $2\,CHJ_3 + O_2 = 2\,COJ_2 + 2\,HJ.$
2. $2\,COJ_2 = 2\,CO + 2\,J_2.$
3. $2\,HJ + O = H_2O + J_2.$

Ihre quantitativen Messungen ergaben, daß 80% des Jodoforms nach folgendem Schema sich zersetzen:

$$2\,CHJ_3 + 3\,O = 2\,CO + H_2O + 3\,J_2$$

und 20% nach dem Schema:

$$2\,CHJ_3 + 5\,O = 2\,CO_2 + H_2O + 3\,J_2.$$

Bela Szilard fand, daß, falls für ständige Sauerstoffzufuhr gesorgt wird, die Jodoformzersetzung vollständig wird. Auch dieser Forscher findet die Nachwirkungserscheinungen wieder. Nach Mukerji und Dhar verläuft die Reaktion nach dem Schema:

$$4\,CHJ_3 + 3\,O_2 = 4\,CO + 2\,H_2O + 6\,J_2.$$

E. van Aubel, Hardy und Willcock, W. Jorissen und W. Ringer haben gefunden, daß die Röntgenstrahlen eine Zersetzung des Jodoforms herbeiführen; Radiumstrahlen und besonders β-Strahlen wirken mäßig stark; γ -Strahlen wirken viel schwächer. (s. S. 177).

Alle organischen Lösungen von Jodoform werden bei Luftzufuhr am Lichte zersetzt. Durch Waschen der Hände mit Petroleum oder Benzol können sie vom Jodoformgeruch befreit werden.

Außerdem haben noch Comanducci und Meduri und Butler die Reaktion untersucht.

Die Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff wurde kinetisch von Plotnikow eingehend untersucht. Als Lösungsmittel wurde reiner Alkohol genommen; die Reaktion hat sich als reine Lichtreaktion erwiesen, die nur unter Lichtwirkung stattfindet. Die Geschwindigkeit war ziemlich gering. Die Versuche wurden in dem Lichtthermostaten II, mit konstanter Gassättigung (O_2), ausgeführt. Da die Lichtabsorption mittelstark ist, verlief anfangs die Lichtreaktion linear, dann nahm sie den logarithmischen Verlauf an. Wir haben hier zwei Reaktionskomponenten, von denen die eine, nämlich das Jodoform, photoaktiv, und die andere — der Sauerstoff — bei der einwirkenden Wellenlänge 436 mμ photoinaktiv ist. Demzufolge lautet die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K_l I}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right](b-x),$$

wo $(a-x)$ die Jodoform- und $(b-x)$ die Sauerstoffkonzentration bedeuten.

Da aber die Sauerstoffkonzentration durch einen technischen Kunstgriff konstant gehalten wird, so fällt der Faktor $b-x$ als Variable fort, und wir erhalten die bekannte Lichtreaktionsgeschwindigkeitsgleichung für eine lichtempfindliche Komponente:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{K_l I b}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right].$$

Bei starker Absorption ergibt sich nach S. 328:

$$x = \frac{K_l I b}{p} t.$$

Die Reaktion wurde nicht in streng monochromatischem Lichte ausgeführt, weil zu der Zeit, wo die Reaktion beobachtet wurde, die Technik der Herstellung der Lichtfilter noch sehr mangelhaft und auch die Notwendigkeit, die Untersuchungen in monochromatischem Lichte zu führen, noch nicht genügend erkannt war.

Anfangs verläuft die Reaktion linear (s. Tab. 70), und deshalb kann für die Berechnung der Versuche diese Anfangsperiode verwertet werden; die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante läßt sich nach der Formel

$$K_l I = \frac{x}{t}$$

berechnen, wo x die pro Zeit t gebildete Jodmenge bedeutet.

Obgleich die Versuche im zylindrischen Gefäß und im nicht monochromatischen Lichte ausgeführt wurden, so können wir doch die theoretische Formel hier anwenden, weil die Lichtabsorption sehr stark und das Mantelgefäß sehr breit war, vgl. Formel S. 339.

Tabelle 70.

$(CHJ_3) = 0{,}04$ norm.

t.	$(J) \cdot 10^6$	$K_l I \cdot 10^6$
0	0	—
30	120,8	4,02
60	241,6	4,03
80	325,7	4,07
102	407,7	4,00
140	566,8	4,05
160	641,7	4,01
200	770,1	3,85
	Mittel	4,00

Tabelle 71.

(CHJ_3)	$K_2 I \cdot 10^6$ gef.
0,08	4,56
0,06	4,20
0,04	4,00
0,02	3,12
0,01	1,75
0,005	0,84

Mit der Vergrößerung der Konzentration muß die Lichtabsorption immer mehr der vollständigen Absorption und entsprechend auch die Reaktionsgeschwindigkeit einem Grenzwerte zustreben, wie es das Grotthusssche Gesetz fordert. Das trifft auch in der Tat zu, wie aus der Tabelle 71 und der Fig. 205 zu ersehen ist.

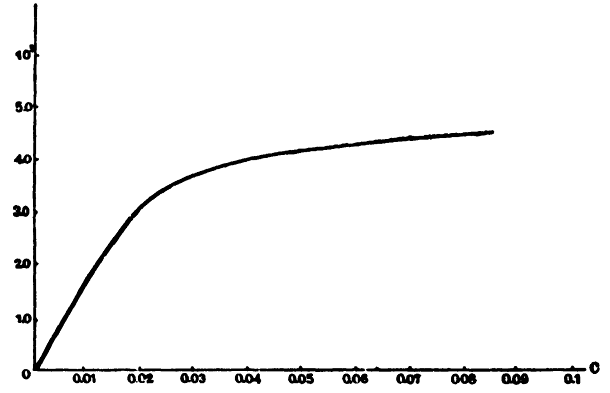


Fig. 205. Änderung der R.G. mit der Konzentration bei Jodoform.

Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion hat sich gleich 1,4 erwiesen. Schaltet man alle Strahlen außer der blauen Linie $\lambda = 436\,m\mu$ aus, so ergibt sich nur eine geringe Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu 78% des früheren Wertes, was darauf hinweist, daß den blauen Strahlen die Hauptwirkung zukommt; dann endet die lichtempfindliche Zone; es schließt sich das Gebiet der thermischen Absorption an. Zieht man noch in Betracht, daß die Energie der blauen Strahlen geringer ist als die der weiter folgenden und ultravioletten zusammen, so kommt den blauen noch ein größerer Teil, nämlich etwa 90% der Gesamtwirksamkeit zu.

Das sich bildende Jod färbt die Lösung braun und absorbiert die chemisch aktiven blauen Strahlen, ohne daß eine Abschwächung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar wird. Auf welche Weise das zu erklären ist, läßt sich nicht sagen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir es hier, ähnlich wie bei der HJ-Oxydation, mit Autokatalyse zu tun haben.

Verwendet man andere Lösungsmittel, so verändert sich das Bild wesentlich. Beim Verdunkeln hört nämlich die Reaktion nicht auf, sondern dauert an, aber mit einer anderen Geschwindigkeit als im Lichte; d. h., daß sich im Licht Dunkelkatalysatoren gebildet haben, die eine Dunkelreaktion (Nachwirkungserscheinung) hervorrufen. Um die Eigenschaften der reinen Lichtreaktionen kennen zu lernen, müssen wir von dem Additionsgesetze Gebrauch machen und von dem Ge-

samtvorgang die Dunkelreaktion abziehen. Zu diesem Zwecke müssen wir nach dem Abblenden des Lichtes den Dunkelvorgang messend verfolgen. Versuchsanordnung und Methode waren dieselben wie bei der Untersuchung mit Alkohol. Als Lösungsmittel wurde Benzol genommen.

Bei dem Gesamtvorgang verändert sich die lineare Geschwindigkeit mit der Konzentration stetig und strebt einem Grenzwerte zu, wie es eine richtige Lichtreaktion tun müßte. Ziehen wir aber die Geschwindigkeit des Dunkelvorgangs der Nachwirkungserscheinung, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Konzentration sich nach der empirischen Formel $K_d = 962\ (CHJ_3)^{1.28}$ verändert, ab, so erhalten wir den wahren Verlauf der reinen Lichtreaktion, der tatsächlich einem Grenzwerte zustrebt, wie aus der Tabelle 72 ersichtlich ist. Auf dieselbe Weise läßt sich der Temperaturkoeffizient der reinen Lichtreaktion ermitteln. Für die Nachwirkungserscheinung ergab sich ein Temperaturkoeffizient von 2,62, und für die reine Lichtreaktion hat sich der frühere Wert 1,4 ergeben.

Auf die blauen Strahlen entfallen wieder, wie bei Alkohol, 77% von der Gesamtwirkung.

Tabelle 72.

(CHJ_3)-Konz.	$K \cdot 10^6$ Gesamtvorgang	$K_d \cdot 10^6$ Nachwirkung	$K_l \cdot 10^6$ Lichtreaktion berechnet
0,10	142,0	50,5	91,5
0,08	123,5	37,9	85,6
0,06	100,0	26,7	73,3
0,04	73,8	15,7	58,1
0,02	45,0	6,4	38,6
0,01	29,9	2,6	25,3
0,005	16,6	1,1	15,5

Die Reaktion hat sich als sehr empfindlich gegen Einflüsse verschiedener Medien erwiesen, wie aus der Tabelle 73 deutlich zu ersehen ist. ($T = 20^0$.)

Wie wir sehen, ergeben manche Medien eine Nachwirkung, andere nicht; auch der absolute Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante variiert in weiten Grenzen. Methylalkohol ergab eine Art von Gleichgewicht.

Dagegen hat sich diese Reaktion wider Erwarten fast ganz unempfindlich gegen katalytische Einflüsse gezeigt; es wurden etwa 20 verschiedene Körper auf ihre katalytische Wirkung hin geprüft und keine nennenswerten Resultate erzielt.

Tabelle 73.

Medium	$K \cdot 10^6$ Gesamtvorgang	$K_d \cdot 10^6$ Nachwirkung
C_6H_6	40,1	5,5
$H_3COOC_2H_5$	9,4	0,9
CCl_4	41,8	2,4
CS_2	22,3	0
C_2H_5OH	2,52	0
CH_3COCH_3	0,65	0
$C_2H_5OC_2H_5$	keine Konst.	0
CH_3OH	zum Stillstand gekommen	0

Gemische verschiedener Lösungsmittel, wie z. B. Wasser und Alkohol, Alkohol und Benzol ergaben keine einheitlichen Resultate. Im allgemeinen wird der Vorgang dadurch abgeschwächt.

E. v. Aubel, Phys. Zeit. **4**, 2127 (1903); **5**, 637 (1904).
Bougault, Jour. chim. pharm. **8**, 213 (1898).
Butler, Chem. News **125**, 38 (1922).
O. Christensen, Preuß. Ak. d. Wiss. (1908).
Comanducci und Meduri, Gaz. chim. ital. **48**, 238 (1918).
Fleury, Jour. chim. pharm. **6**, 97 (1897).
W. Hardy und Frl. Willcock, Proc. Roy. Soc. **72**, 208 (1903); Zeit. phys. Chem. **47**, 347 (1904); **57**, 347 (1905).
E. Humbert, Jour. chim. pharm. **28**, 272 (1855); **29**, 352 (1856).
W. Jorissen und Ringer, Chem. Weekbl. **2**, 799 (1905); Arch. Neerland. Sc. stp. nat. **12**, 157 (1907).
Kremers und Koske, Pharm. Arch. **1**, Nr. 10 (1898).
Mukerji und Dhar, Jour. phys. Chem. **33**, 850 (1929).
J. Plotnikow, Zeit. phys. Ch. **75**, 385 (1910); **76**, 734 (1911).
Schaer, Schweiz. pharm. Woch. **32**, 385 (1894).
Schuyten, Ac. Belge 625 (1900).
N. Schoorl und L. van der Berg, Pharm. Weekbl. **42**, 297; **43**, 432 (1906).
B. Szilard, Zeit. wiss. Phot. **4**, 127 (1906).

Jod und Brom als Oxydatoren und Übertragungskatalysatoren.

Jod hat die Eigenschaft, dem Wasser den Wasserstoff zu entziehen und den Sauerstoff freizumachen, falls ein Akzeptor für O, d. h. ein leicht oxydierbarer Körper vorhanden ist. Diese Wirkung kann auch im Dunkeln vor sich gehen, wird aber im Lichte stark beschleunigt. Ein charakteristisches Beispiel bietet die Oxydation der phosphorigen Säure:

$$H_3PO_3 + J_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2\,HJ.$$

Die Kinetik dieser Reaktion ist gründlich von Luther und Plotnikow untersucht worden (s. S. 372). Man kann daraus einen katalytischen

Vorgang machen: der Grundsubstanz, dem Sauerstoffakzeptor, wird HJ in Gegenwart von O_2 zugesetzt. Dann erfolgt zuerst im Licht die Oxydation von HJ zu $H_2O + J_2$; diese verbinden sich mit der Grundsubstanz nach dem obigen Schema. Diese katalytische Beschleunigung wird dann eintreten, wenn die direkte Oxydation durch Sauerstoff zu träge verläuft, wie es gerade bei der phosphorigen Säure der Fall ist. Man kann mit Hilfe dieser Reaktion auch ein Modell eines falschen Gleichgewichtes konstruieren (S. 358). Weiter unten folgt die Beschreibung einer ganzen Reihe derartiger Oxydationen durch Jod, und es ist anzunehmen, daß bei vielen von ihnen auch ähnliche Modelle der Übertragungskatalyse und falscher Gleichgewichte sich realisieren lassen. Man kann für derartige Reaktionen folgendes allgemeine Schema angeben:

I. $A + J_2 + H_2O \rightarrow AO + 2\,HJ$ (Oxydation durch Jod).
II. $A + O \rightarrow AO$ (Direkte Oxydation, die sehr träge verläuft.)
III. $A + 2\,HJ + O \rightarrow AO + 2\,HJ$ (Oxydation in Gegenwart von HJ als Katalysator).
IV. $2\,HJ + O + \text{Licht} \rightarrow J_2 + H_2O$
V. $J_2 + H_2O + A \rightarrow AO + 2\,HJ$

(IV und V:) Mechanismus der katalytischen Wirkung als Übertragungskatalyse, infolge der Spaltung in zwei schneller verlaufende Teilreaktionen.

Es ist klar, daß das alles auch für Brom und Chlor gilt. Mit Brom sind nur wenig Fälle (eigentlich nur der Fall: $K_2C_2O_4 + Br_2$) und mit Chlor noch keiner untersucht worden.

Jod + Natrium- und Kaliumnitrit.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema: $NaNO_2 + J_2 + H_2O = NaNO_3 + 2\,HJ$. Äußerlich ist der Mechanismus dem der Oxydation der phosphorigen Säure sehr ähnlich. Diese Reaktion wurde im Dunkeln wie im Licht von Banerji und Dhar, Mukerji und Dhar und von Berthoud und Berger untersucht. Sie scheint bimolekular zu sein, obgleich im Licht die Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ziemlich schlecht ist. Geklärt ist der Mechanismus noch nicht. Temperaturkoeffizient im gelben Lichte = 1,30, im Dunkeln 4,0. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung ist

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{kI(KJ_3)\,(KNO_2)}{(KJ)\,[(KNO_2) + (KJ)]}.$$

$FeSO_4 + J_2$.

Diese Reaktion wurde von Banerji und Dhar, Bhattacharya

und Dhar, Rideal, Williams und von G. Kistiakowsky untersucht. Sie verläuft nach dem Schema:

$$2\,FeSO_4 + J_2 + 2\,H_2O = Fe_2(OH)_2(SO_4)_2 + 2\,HJ.$$

Sie verläuft auch im Dunkeln stark und wird durch das Licht beschleunigt. Ihrem Verhalten nach ähnelt sie sehr der obigen Reaktion. H·-Ionen wirken verzögernd.

Jod und Salze der organischen Säuren, Azeton, Hydrazin, Hydroxylamin usw.

Den beiden beschriebenen Fällen ganz ähnlich verhält sich Jod zu den Salzen der organischen Säuren, wie Natriumformiat, -zitrat, -lactat, -malonat, -tartrat und zu Azeton, Hydroxylamin, Hydrazin; diese Reaktionen wurden hauptsächlich von Dhar und seinen Mitarbeitern untersucht. Jod + Azeton + HCl reagiert proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität (Bhattacharya-Dhar).

Jod + Kaliumoxalat.

Diese Reaktion verläuft nach dem Schema $K_2C_2O_4 + J_2 = 2\,KJ + 2\,CO_2$ und wurde von Dhar, Mukerji, Briers, Chapman, Walter, Allmand und Young u. a. untersucht. Den Mechanismus haben Berthoud und Bellenot zu bestimmen versucht; für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich

$$\frac{d(J)}{dt} = K\,\frac{I^{1/2}\,(J)^{1/2}\,(K_2C_2O_4)}{(KJ)}$$

Zur Erklärung wurde ein Kettenschema angegeben.

Bhagwat hat dagegen ganz andere Resultate erhalten. Bei reiner Oxalsäure gesellt sich zu der Primärreaktion die Reaktion: $H_2C_2O_4 + 4\,HJ = CH_2OHCOOH + 2\,J_2 + H_2O$ und noch andere. Brom reagiert ähnlich mit $K_2C_2O_4$. Die erste Angabe darüber rührt von Claus her. Die Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion sowohl wie auch der Lichtreaktion sind enorm groß. Nach Abel, Schmidt und Retter ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Absorption von J_2 und J_3'.

Kaliumoxalat und Brom.

Diese Reaktion, die nach dem Schema: $K_2C_2O_4 + Br_2 = 2\,KBr + 2\,CO_2$ verläuft, wurde von Dhar und Bhattacharya und von Berthoud und Bellenot untersucht. Die letzteren finden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei schwacher Absorption proportional der Kaliumoxalatkonzentration und der Quadratwurzel aus der Bromkonzentration ist. Bei starker Konzentration ist Brom nullmolekular.

In beiden Fällen tritt die Quadratwurzel der Lichtintensität auf. Eine Induktionsperiode wurde gefunden.

Seignettesalz (Rochellesalz) und Brom.

Von Mukerji und Dhar wurde die Reaktion:

$$\begin{array}{l} CH(OH)COONa \\ | \\ CH(OH)COOK \end{array} + 5\,Br_2 + 2\,H_2O \rightarrow NaBr + KBr + 8\,HBr + 4\,CO_2$$

untersucht. Der Exponent der Lichtintensität liegt zwischen $^3/_2$ und $^1/_3$.

Abel, Schmidt und Retter, Zeit. phys. Ch. **163**, 53 (1932).
Allmand und Young, Far. Soc. **27**, 575 (1931).
Banerji und Dhar, Zeit. anorg. Chem. **134**, 174 (1924).
Bhattacharya, Prakash und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **209**, 139 (1932).
Bhattacharya und Dhar, Indian Journ. Ch. Soc. **6**, 147, 454, 474, 523 (1929); **7**, 677 (1930); Zeit. anorg. Chem. **176**, 378 (1928).
Berthoud und Bellenot, Herv. chim. Acta **7**, 307 (1924); Jour. chim. phys. **21**, 308 (1924); vgl. J. Plotnikow, Jour. chim. phys. **26**, 44 (1929) und Bhagwatt, Indian Jour. Ch. Soc. **10**, 649 (1933).
Berthoud und Berger, Jour. chim. phys. **25**, 543 (1928); Helv. chim. Acta **11**, 354 (1928).
Briers, Chapman und Walter, Jour. Chem. Soc. **129**, 493 (1931).
Claus, Ann. Chem. **145**, 253 (1868).
N. Dhar, Proc. Ak. Amsterdam **18**, 1097 (1916); Ann. ch. phys. **11**, 136 (1919); Jour. Chem. Soc. **111**, 707 (1917); **123**, 1856 (1923); Bull. Soc. chim. 549 (1921).
N. Dhar, Bhattacharya und Mukerji, Nature **131**, 840 (1933).
Griffith und McKeown, Far. Soc. **27**, 515 (1931).
G. Kistiakovsky, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 976 (1927).
Mukerji und Dhar, Jour. phys.-chem. **32**, 1306 (1928); **33**, 850 (1929); Zeit. Elektrochem. **31**, 632 (1925).
Rideal und Williams, Jour. Ch. Soc. **127**, 259 (1925).
Young und Style, Far. Soc. **27**, 493 (1931).

Photolyse der Alkyljodide.

Geschichtliches.

Schon 1851 gab Frankland an, daß das Äthyljodid im Lichte das Jod frei gibt. Erfolgt die Belichtung in Gegenwart von Hg, so bilden sich Äthan, Butan und Äthylen. Das Methyljodid ergibt dagegen ein Quecksilbermethyljodid. Weitere Untersuchungen rühren von Strecker, Reynoso und besonders eingehend von Stobbe und Schmitt her. Die letzteren haben festgestellt, daß die Zersetzungen im ultravioletten Lichte nur in Gegenwart von O_2 vor sich gehen, d. h. daß sie Oxydationsvorgänge sind. Sie haben ferner gefunden, daß im Dunkeln die reinen Substanzen beständig sind, während die Lösungen

in den verschiedensten Lösungsmitteln sich langsam zersetzen. Auch das Jodbenzol verhält sich ähnlich.

Frankland, Ann. Ch. **77**, 224 (1851); **85**, 361 (1853).
Strecker, ebd. **92**, 77 (1854).
Reynoso, ebd. **101**, 105 (1857).
Stobbe und Schmitt, Zeit. wiss. Phot. **20**, 75 (1920).

Alkoholische Lösungen des Jods.

Die alkoholische Lösung von Jod wird beim Belichten braun. Beim Schütteln mit Benzol erhält man die bekannte Rotfärbung der Benzollösung. Hat aber die Belichtung sehr lange stattgefunden, so erhält man eine gelbe Benzollösung. Es soll sich nach Stobbe und Schmitt das Wasserstoffjodid HJ_3 bilden.

Stobbe und Schmitt, Z. wiss. Phot. **20**, 75 (1920).

Verschiedene Alkyljodide.

Methyljodid CH_3J scheidet im Lichte Jod aus (Stobbe und Schmitt). Ganz rein und trocken reagiert es auch im Hg-Licht sehr träge (Bates und Spencer). In Gegenwart von metallischem Hg bildet sich nach Sakuray Dimercuromethyljodid.

Äthyljodid C_2H_5J zersetzt sich reversibel nach dem Schema: $C_2H_5J = C_2H_4 + HJ$ (Stobbe und Schmitt, Job und Emschwiller, Iredale, Burke und Donnan). Nach Norton sind die Quantenausbeuten bei 20° und $\lambda = 313$ mμ gleich 31,5%, bei 265,4 mμ gleich 38%, bei 253,7 mμ gleich 41%. Nach West und Ginsburg ist die Ausbeute unterhalb 200 mμ gleich 10%, oberhalb 230 mμ gleich 1%. Mit HJ reagiert Äthyljodid unter Bildung von Äthan: $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2$. Bei der Sprengung der Äthyljodidmolekel bildet sich das freie Radikal C_2H_5, das nach dem Schema $2\,C_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_4$ oder $= C_4H_{10}$ reagieren kann. Die Oxydation durch O_2 haben Jones und Bates studiert.

Äthylquecksilberjodid $Hg(C_2H_5)J$ zerfällt in Jod und eine Base $Hg(C_2H_5)OH$.

Propyljodid $CH_3CH_2CH_2J$ und Isopropyljodid CH_3CHJCH_3 zersetzen sich im Lichte (Stobbe und Schmitt, Tyndall u. a.). Propylen mit HJ gibt Isopropyljodid.

Allyljodid $CH_2:CH—CH_2J$, im Dampfzustande belichtet, ergibt leuchtende Wolken (Tyndall).

Vinyljodid $CH_2 = CHJ$ polymerisiert sich nicht, wie es Vinylchlorid und -bromid tun (S. 679), sondern zersetzt sich im Licht der Quarzlampe nach Emschwiller in C_2H_2, C_2H_4, J_2 und Anlagerungsprodukte des Jods.

Dijodäthylen beider Formen scheidet Jod aus (Kaufmann).

Nach Emschwiller erfolgt die Zersetzung nach folgendem Schema: $CHJ = CHJ \rightarrow J_2 + CH \equiv CH$. Das Isomer $CH_2 = CJ_2$ zersetzt sich in J_2, $CH \equiv CH$, $CH_2 = CH_2$, CH_4, CH_3CJ_3?, $CJ_2 = CJ_2$?

Die erste Verbindung mit dem Kernradikal — CH =CH — oxydiert sich nicht, dagegen das Isomer mit dem Kernradikal $CH_2{=}C{=}$ sehr leicht zu CHOOH, HCHO, CO, CO_2, C_2H_4; ähnlich verhält sich das Vinyljodid, das dieselbe Struktur des Kernradikals besitzt.

Äthylenjodid. Die Zersetzung von Äthylenjodid $C_2H_4J_2$ in Gegenwart von J_2 und in CCl_4 als Lösungsmittel wurde von Schumacher, Stieger und Wiig untersucht. Der Temperaturkoeffizient hat sich gleich 1,57 ergeben. Die Quantenausbeute im Bandengebiete (546 mμ und 578 mμ) ist sechsmal kleiner als im Kontinuum (436 mμ). Es bilden sich C_2H_4 und J_2. Von Narayanmurti wurden diese Resultate kritisiert.

Bates und Spencer, Far. Soc. **27**, 468 (1931).
Burke und Donnan, Journ. Chem. Soc. **85**, 784 (1904).
G. Emschwiller und Mitarb., C. R. **193**, 1003 (1931); **198**, 464, 1154 (1934); Ann. chim. **17**, 413 (1932).
L. Jones und Bater, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2785 (1934).
Iredale, Jour. phys. chem. **33**, 210 (1929).
Kaufmann, Ber. Ber. **55**, 249 (1922).
Narayanmurti, Indian Jour. Ch. Soc. **12**, 173 (1935).
B. Norton, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2214 (1934).
B. Norton, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2234 (1934).
Sakuraj, Jour. Chem. Soc. **39**, 485 (1881).
H. J. Schumacher, Stieger und Wiig, Zeit. phys. Ch. **12**, 348 (1931); **11**, 45 (1930).
Stobbe und Schmitt, Zeit. wiss. Phot. **20**, 57 (1920).
Tyndall, Jahresb. Chem. 108 (1868).
W. West und E. Ginsburg, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 2626 (1934).

Jodsäure und Perjodate.

Jodsäure scheint bei Lichteinwirkung in Jod und Sauerstoff zu zerfallen.

Perjodate, mit Jodiden vermischt, zersetzen sich nach folgendem Schema: $3\,KJO_4 + KJ = 4\,KJO_3$. Das Licht scheint diesen Vorgang zu beschleunigen (Müller).

Die photochemische Zersetzung von KJO_3-Lösung wurde von Mathews und Curtis untersucht. Sie haben gefunden, daß O_2 hemmend, CO_2 beschleunigend wirkt.

Nach W. Oertl zersetzen sich KJO_3 und KJO_4 bei kräftiger Belichtung mit ultravioletten Strahlen in KJ und O_2, in Lösungen wie auch im festen Zustand. Die Reaktion der Jodsäure mit Oxalsäure haben Lemoine, Banerji und Dhar im Dunkeln und im Licht untersucht.

Banerji und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **134**, 180 (1924).
Lemoine, C. R. **171**, 1094 (1920).
Mathews u. Curtis, Journ. phys. Chem. **18**, 106, 641 (1914).
E. Müller, Chem. Zentralbl. **2**, 788 (1903).
W. Oertel, Biochem. Zeit. **60**, 480 (1914); Chem. Zentralbl. I, 1547 (1914).

Jodstickstoff.

Mallet beobachtete, daß Jodstickstoff NH_3NJ_3 unter Lichteinwirkung in Jodwasserstoff und Stickstoff zerfällt. Guyard schlug vor, diese Reaktion zur Photometrie zu benutzen. Chattaway und Orton fanden, daß Jodstickstoff, in Ammoniak suspendiert, sich nach folgendem Schema zersetzt:

$$NH_3NJ_3 = N_2 + 3\,HJ;$$

gleichzeitig erfolgt auch eine Hydrolyse:

$$NH_3NJ_3 + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + 3\,HOJ,$$
$$3\,NH_3 + 3\,HOJ = 3\,NH_4OJ.$$

Das Ammoniumhypojodid zersetzt sich weiter in Jodid und Jodat. In Wasser erfolgt die Zersetzung von Jodstickstoff in ähnlicher Weise. Wirksam sind die »gelbroten« Strahlen. Eine weitere quantitative Erforschung dieser interessanten Zersetzung wäre erwünscht. Besondere Aufmerksamkeit muß der Einwirkung des farbigen Lichtes geschenkt werden.

Eggert hat gefunden, daß die Zersetzung im Lichte sowie auch im Dunkeln nach der Gleichung erfolgt:

$$8\,NH_3NJ_3 = 5\,N_2 + 6\,NH_4J + 9\,J_2.$$

F. Chattaway u. K. Orton, Eders Jahrb. Phot. 539 (1900); 466 (1902); Chem. Zentralbl. I, 657 (1899).
J. Eggert, Zeit. Elektroch. **15**, 557 (1921).
Guyard, Annal. de Chim. et Phys., Phot. Wochenbl. 240 (1884); C. R. **97**, 26 (1883).
Mallet, Beibl. Annal. Phys. Chem. 510 (1888).

Zyan und Rhodan.

Wie in den chemischen Eigenschaften sind die Radikale von Zyan und Rhodan auch in ihrem photochemischen Verhalten den Halogenen weitgehend ähnlich. Das zeigt sich vor allem bei ihren Silbersalzen. Nach Bär besteht diese Ähnlichkeit auch bei den Verbindungen des Äthinylradikals — (der Azetylenderivate). Als Ursache wird die Ähnlichkeit in der Konfiguration der Elektronen bei den drei Radikalen:

$$-C{\equiv}N,\quad -C{\equiv}NS \text{ und } -C{\equiv}CH$$

angegeben. (Vgl. S. 396).

Zyan und Zyanwasserstoff.

Die wäßrige Lösung von HCN wird im Lichte braun. Nach Villars

erfolgt hier eine Zersetzung in H und CN, das sich zu Parazyan polymerisiert, und eine direkte Polymerisierung zu $(HCN)_3$. Die Photolyse des HCN im Hg-Licht wurde von Andant und Rousseau untersucht.

G. Bär, Zeit. phys. Chem. A. **168**, 367 (1934).
Villars, Jour. Amer. Ch. Soc. **52**, 61 (1930).
Andant und Rousseau, Com. rend. Soc. Biol. **96**, 613; **184**, 1553 (1927).

Rhodan CNS.

Da reines Rhodan leicht polymerisiert und in Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit sich zersetzt, so ist seine Herstellung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Nach Söderback geht die Herstellung am leichtesten, wenn man $Pb(CNS)_2$ oder $Hg(CNS)_2$, eventuell auch AgCNS in Äther, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$ oder CS_2 suspendiert und mit Brom oder auch Jod in der Kälte behandelt. Rhodan geht dann in Lösung und kann durch vorsichtiges Destillieren und Ausfrieren bei —78° (CO_2 + Alkohol-Gemisch) in Form von weißen Kristallen (Schmelzp. —3°) hergestellt werden. In den genannten Lösungsmitteln ist es relativ haltbar; es polymerisiert sich bei Zimmertemperatur im Dunkeln in etwa 3 Tagen zu 5%, im Sonnenlicht aber in 3 Stunden bis 50%. Ungesättigte Verbindungen wie Äthylen, Styrol, $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ uws. addieren ziemlich leicht Rhodan unter Bildung von Dirhodaniden.

Das feste Rhodan polymerisiert sich zu einem gelben Produkt von unbekannter Zusammensetzung unter Aufleuchten. Reines Rhodan verbindet sich ähnlich den Halogenen direkt mit Au, Ag, Fe usw. Auf der Haut erzeugt es infolge Bildung von $Fe(CNS)_3$ einen roten Fleck, der langsam gelb wird. Man kann Rhodan auch titrimetrisch quantitativ messen, indem man seine Lösung in Methylalkohol mit KJ-Lösung mischt. Es scheidet sich freies Jod aus, das man auf bekannte Weise mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Das gibt uns die Möglichkeit, auch die photochemischen Veränderungen des Rhodans quantitativ zu messen und somit seine photochemischen Eigenschaften kennenzulernen, die sicherlich einige Unterschiede von denen der Halogene aufweisen werden, da hier noch als photoaktive Komponente das Schwefelatom, wenn auch in verdeckter Form, auftritt. Nach Kerstein und Hoffmann kann reines Rhodan auch durch Elektrolyse von Rhodanidlösungen in Methylalkohol bei tiefen Temperaturen erhalten werden.

Nach Ganassini oxydiert sich KCNS im Licht an der Luft, und es bildet sich ein Niederschlag von $C_3N_3S_3$, NH_3, CO_2, HCN, K_2SO_4. Nach Bhatnagar ist die Zusammensetzung des Niederschlags CNS wechselnd. Nach Sharma spielen bei dieser Oxydation Spuren von Fe-Salzen eine große Rolle, die näher untersucht wurde. Nach Liese-

gang färben sich wäßrige Lösungen von Ammonium- und Aluminiumrhodanid im Lichte rot. Im Dunkeln entfärben sie sich wieder. Vielleicht spielen auch hier die Eisenspuren eine Rolle. (Vgl. Raghava Rao).

Bhatnagar und andere, Indian Jour. Ch. Soc. **4**, 229 (1927).
Ganassini, Bull. chim. Pharm. **58**, 457 (1919).
H. Kerstein und K. Hoffmann, Ber.Ber. **57**, 491 (1924).
R. Liesegang, Jahrb. Phot. 49 (1894).
Rhagava Rao, Journ. Chem. Soc. 880 (1894).
Sharma, Zeit. anorgan. Chem. **187**, 239 (1930).
Söderback, Ann. Chem. **419**, 217 (1918); vgl. H. P. Hoffmann und Liespe, Ber. deut. pharm. Ges. 139 (1923); Lecher, Ber. Ber. **54**, 632, 2223 (1921); **55**, 1474 (1922); H. Friedenthal, Deut. med. Wochenschr. **48**, 1574 (1922).

Mangan.

Die Verbindungen des dreiwertigen Mangans sind fast alle lichtempfindlich und ähneln in ihren photochemischen Eigenschaften denen des Eisens. Sie sind braunrot bis kirschrot gefärbt. Im Licht bleichen sie aus, weil das dreiwertige Mangan in das zweiwertige, dessen Verbindungen blaßrosa gefärbt sind, übergeht.

Die zweiwertigen Verbindungen sind sehr beständig und weisen nur in wenigen Fällen eine Lichtempfindlichkeit auf. Die anderen Verbindungen des Mangans, die grünen des vierwertigen und sechswertigen und die lilaroten des siebenwertigen, scheinen auch lichtempfindlich zu sein, aber in geringerem Maße; sie werden im Licht in Verbindungen von niederer Wertigkeit übergeführt.

Näheres über die photochemischen Eigenschaften des Mangans können wir noch nicht sagen, weil das vorhandene Versuchsmaterial zu spärlich ist. Das nähere Studium dieser Eigenschaften ist von Interesse, weil, wie schon betont wurde, die Eigenschaften des Mangans denen des Eisens weitgehend ähnlich sind und auch in der Technik Verwendung erlangt haben. Auch bei verschiedenen biologischen Prozessen scheinen die Manganverbindungen als Photokatalysatoren eine Rolle zu spielen.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Mangan-Lichtreaktionen ist nichts Sicheres bekannt. Der photochemisch aktive Lichtabsorptionsstreifen scheint im grüngelben Teile des Spektrums zu liegen.

Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$.

Wie bekannt, oxydiert sich das blaßrosa Manganohydroxyd bei Luftzutritt zu braunem Manganihydroxyd $Mn(OH)_3$. Das Licht, und zwar besonders das rote, soll nach Chastaing (1877) diesen Vorgang fördern. Über die Lichtempfindlichkeit der anderen Verbindungen des zweiwertigen Mangans liegt kein sicheres Versuchsmaterial vor.

Katalytische Eigenschaften der Manganosalze.

Jorissen und Reicher (1899) fanden, daß die Manganosalze (wie z. B. Manganosulfat, -azetat, -benzoat, -butyrat, -oxalat usw.), die Oxydation von Oxalsäurelösung bei Luftzutritt im Licht beschleunigen. Die Menge der zugesetzten Salze ist gering, und ihre Wirkung ist photokatalytisch. Im Dunkeln gehen die Prozesse auch vor sich, aber mit geringerer Geschwindigkeit.

Gibt man zu einer Manganosulfatlösung Oxalsäure und Alkalioxalat und noch ein wenig Jod, so färbt sich im Licht die Lösung anfangs kirschrot und entfärbt sich dann bei weiterer Belichtung wieder. Wir haben hier ein Beispiel der photochemischen Übertragungskatalyse wie im Falle: Jod-phosphorige Säure (s. S. 372). Durch das Jod wird im Licht die Manganoverbindung in die kirschrote Manganiverbindung übergeführt, und dann wird diese durch das Licht wieder zu der blaßrosa Manganoverbindung reduziert. Da die Geschwindigkeit des ersten Prozesses größer als die des zweiten ist, so überwiegt er vorübergehend. Im Sonnenlicht wie überhaupt bei starkem Licht geht der Farbenwechsel sehr lebhaft vor sich (Christensen [1904], Skrabal [1901]). Es wäre von Interesse, vom photochemischen Standpunkt aus diesen Fall der Übertragungskatalyse eingehend quantitativ zu untersuchen.

Manganiverbindungen.

Brandenburg (1815) machte zuerst die Beobachtung, daß die rote Lösung von Manganisulfat sich im Licht entfärbt. Ähnliche Beobachtungen machte auch Schweigger; Frommherz (1824) beobachtete die Zersetzung der Mangansäure, Döbereiner (1831) die des Manganioxalates, Monckhoven die des mangansauren Kalis (K_2MnO_4) auf Papier. A. und L. Lumière (1893) stellte die Lichtempfindlichkeit einer Reihe von Manganisalzen, z. B. vom -Phosphat, -Arseniat, -Fluorid, -Azetat, -Laktat, -Tartrat, -Zitrat und ihren Doppelsalzen fest. Auf gelatiniertes Papier aufgetragen, zeigen sie eine noch größere Lichtempfindlichkeit (s. u.).

Manganrhodanid (Liesegang [1893]) und eine Lösung von Mangansuperoxyd in Cyankalium (Fabre, Hunt [1854]), auf Papier aufgetragen, bleichen im Licht aus.

Manganioxalat $Mn_2(C_2O_4)_3$.

Von besonderem Interesse ist das Manganioxalat $Mn_2(C_2O_4)_3$ und sein Kalidoppelsalz $K_6Mn_2(C_2O_4)_6 \cdot 6\,H_2O$. Die Lösungen der beiden Salze sind kirschrot gefärbt und zersetzen sich im Licht sehr lebhaft, indem sie sich entfärben und CO_2-Gas entwickeln. Die Zersetzung

erfolgt, wie beim Eisen, nach dem Schema:

$$Mn_2(C_2O_4)_3 = 2\,MnC_2O_4 + 2\,CO_2$$

und

$$K_6Mn_2(C_2O_4)_6 = 2\,K_2Mn(C_2O_4)_2 + 2\,CO_2 + K_2C_2O_4.$$

Beim Erwärmen geht die Zersetzung auch im Dunkeln vor sich (Frommherz [1825], Berthier [1832], van Mons, Souchay und Lenssen, Kehrmann, O. Christensen, A. Skrabal).

Die Brüder Lumière (1892) vermischten Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) mit Oxalsäure und erhielten eine braune Lösung, mit der sie Albuminpapier tränkten. Man erhält auf diese Weise ein lichtempfindliches Papier. Die auf die eben beschriebene Weise präparierte Lösung von Manganioxalat besitzt die Eigenschaft, mit den meisten aromatischen Aminen unter Bildung von verschieden gefärbten Farbstoffen zu reagieren. Diese Eigenschaft kann zur Herstellung der Lichtbilder auf dem erwähnten lichtempfindlichen Manganpapier benutzt werden. Taucht man nach dem Exponieren das Albumin-Manganpapier in die Lösung eines Aminsalzes, so erhält man an den Stellen, wo das Manganisalz nicht belichtet und demzufolge nicht reduziert wurde, charakteristische Färbungen und dementsprechend ein farbiges Bild. Verwendet man zur Entwicklung Anilin, so erhält man ein dunkelgrünes Bild, o-Toluidin gibt ein rotes, p-Xylidin ein veilchenblaurotes, β-Naphthylamin ein schwarzes, p-Amidophenolchlorhydrat ein braunes Bild.

Statt Oxalsäure können mit $KMnO_4$ auch andere organische Säuren, wie z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und andere vermischt werden. Mit diesen Lösungen erhält man dieselben Resultate; es verändert sich nur die Lichtempfindlichkeit.

Das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt im gelbgrünen Teile des Spektrums.

Die Quantenausbeute bei Kaliummanganioxalat und die Kinetik seiner Zersetzung haben Ghosh und Kappanna eingehend untersucht. Die Quantenausbeute ist gleich 128% in wäßriger Lösung für die Linie 488 mμ. In verschieden polarisiertem Licht sind die Geschwindigkeiten verschieden.

Die Verbindung der Mangansäuren.

Das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ soll bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beständig sein (H. Mathews und L. Dewey).

$KMnO_4$ + Oxalsäure ist nach Pougnet lichtempfindlich. Nach ihm verwandelt sich K_2MnO_4 im Lichte in $KMnO_4$.

Die Kinetik der Oxydation von Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure durch $KMnO_4$ im Dunkeln und im tropischen

Sonnenlicht mit Bestimmung der Quantenausbeute wurde eingehend von Dhar und seinen Mitarbeitern untersucht. Entgegen den Befunden von Mathews und Dewey finden Rideal und Norrish, daß das Permanganation im Licht der Linie 313 mμ sich zersetzt und kolloidales MnO_2 bildet, was natürlich den normalen Reaktionsverlauf stört. Die Quantenausbeute ist 20% bei 365—254 mμ. In Gegenwart von H_2SO_4 ist sie gleich 50%.

Kaliummanganizyanid.

Das $K_3Mn(CN)_6$ zersetzt sich nach Schwarz und Tiede in HCN, KCN und $Mn(OH)_2$.

Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$.

Chastaing, Annal. chim. phys. **11**, 145 (1877).

Katalytische Eigenschaften der Manganosalze.

Christensen, Zeit. anorg. Ch. **27**, 321 (1901).
W. Jorissen und L. Reicher, Zeit. phys. Ch. **31**, 142 (1899).
A. Skrabal, Zeit. anorg. Ch. **42**,1 (1904).

Manganiverbindungen.

Brandenburg, Schweigg. Jour. **14**, 348 (1815).
Döbereiner, Schweigg. Jour. **62**, 86 (1831).
Fabre, Traité encyclopédique de Phot. **3**, 184.
Frommherz, Schweigg. Jour. **41**, 269 (1824).
Hunt, Researches on light, 2. Aufl. (1854).
Liesegang, Phot. Arch. **34**, 50, 133 (1893).
A. Lumière, Eders Jahrb. f. Phot. 40 (1893).
Monckhoven, Traité de Phot. 5. Aufl. 323.
Schweigger, Schweigg. Jour. **14**, 377 (1815).

Manganioxalat $Mn_2(C_2O_4)_3$.

Berthier, Ann. chim. phys. [2] **51**, 88 (1832).
O. T. Christensen, Zeit. anorg. Ch. **27**, 321 (1901).
Frommherz, Schweigg. Jour. **44**, 325 (1825).
Kehrmann, Ber. Ber. **20**, 1594 (1887).
A. u. L. Lumière, Bull. Soc. Franç. de Phot. (1892); Phot. Arch. **33**, 177 (1892).
A. Lumière und A. Seyewetz, Bull. Soc. Chim. [3] **7**, 538 (1892).
van Mons, Jour. de Pharm. **5**, 307.
A. Skrabal, Zeit. anorg. Ch. **42**, 1 (1904).
Souc' [illegible] ıd Lenssen, Lieb. Annal. **805**, 254 (1851).

Die Verbindung der Mangansäuren.

Dhar und Mitarbeiter, Zeit. anorg. Ch. **121**, 1561 (1922), **134**, 172 (1924); **176**, 378 (1928); Jour. Ch. Soc. **123**, 1857 (1923); Zeit. Elektroch. **32**, 586 (1926).
Mathews und L. Dewey, Jour. phys. chem. **17**, 211 (1913).
J. Pougnet, Jour. pharm. chim. [7] **1**, 569 (1910).
Rideal und Norrish, Proc. Roy. Soc. **103**, 343, 366 (1926).

Kaliummanganizyanid.
Schwarz und Tiede, Ber. Ber. **60**, 69 (1927).

Sechste Gruppe.

Die sechste Gruppe enthält die Elemente O, Cr, Mo, W, U und S, Se, Te. Unter diesen sind die photochemischen Eigenschaften von O, Cr, U und S näher untersucht worden. Die zwei Vertikalreihen der Elemente der sechsten Gruppe sind in ihrem photochemischen Verhalten untereinander ähnlich. Der Temperaturkoeffizient der ersten Vertikalreihe ist gleich 1,03, der der zweiten ist noch unbekannt.

Die Elemente dieser Gruppe sind durch ihre hohe Photoaktivität ausgezeichnet. Sie ergeben zahlreiche lichtempfindliche Verbindungen und charakteristische Lichtreaktionen, von denen manche auch eine technische Bedeutung besitzen, z. B. photochemische Oxydationen der organischen Körper durch Sauerstoff, Ozon und Chromatsalze, die Chromatgelatine für Lichtdruck, die starken photokatalytischen Wirkungen der Uransalze, die Selenzelle, die Bildung der Schwefelsäure auf photochemischem Wege usw.

Das nähere, eingehende Studium dieser Gruppe wäre deshalb sehr erwünscht.

Sauerstoff und Ozon.

Reines Sauerstoffgas ist lichtempfindlich. Da es in dünnen Schichten farblos ist, so muß seine photochemisch aktive Lichtabsorptionszone im äußersten Ultraviolett liegen, was auch in der Tat zutrifft. (Über die Absorptionsverhältnisse s. S. 137.)

Die photochemische Aktivität des Sauerstoffs tritt auf dreifache Weise auf. Er kann sich im Licht unter Bildung von Ozon (O_3) polymerisieren; Ozon ist aber bekanntlich ein starker Oxydator. Er kann im Lichte direkt oxydierend wirken (in diese Klasse der Lichtreaktionen sind nur die einzureihen, bei denen das Sauerstoffatom als aktive Komponente auftritt); drittens können Sauerstoff enthaltende Verbindungen infolge ihrer Aktivität im Lichte zerlegt und chemisch verändert werden. Auch hier kommen nur die Reaktionen in Betracht, bei denen die chemische Veränderung allein durch das frei werdende aktive Sauerstoffatom hervorgerufen wird.

Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob ein photochemischer Prozeß durch die Aktivität des Sauerstoffatoms oder irgendeines anderen Elements, das als Bestandteil der Verbindung auftritt, bedingt wird. Besonders schwer ist das bei den organischen Verbindungen. In dieser Richtung sind bisher überhaupt keine Untersuchungen angestellt worden. Es fehlt deshalb jeder Anhaltspunkt für die Klassifikation der

Erscheinungen. Wenn hier dennoch solche angegeben werden, so beruhen sie rein auf dem subjektiven Gefühl der Wahrscheinlichkeit.

Jeder, der mit der Quarzlampe von Heraeus gearbeitet hat, weiß, daß ihr Brennen an der Luft von einem starken Ozongeruch begleitet ist. Die Bildung des Ozons rührt von der Einwirkung der äußersten ultravioletten Strahlen der Lampe auf den Luftsauerstoff her. Lenard war der erste (1900), der dies festgestellt und erkannt hat, daß dabei die Strahlen um 200 mμ wirksam sein müssen.

Darauf ist nach v. Aubel auch die bleichende Wirkung des Quarzlampenlichtes auf Petroleum, Olivenöl und verschiedene andere Öle und die Jodausscheidung aus Jodkalium zurückzuführen (vgl. H. Bordier und T. Nogier, Johnson und McIntosh). Nernst war der erste, der die Ozonbildung bei stiller elektrischer Entladung als einen photochemischen Vorgang erkannt hat. Lenard hat durch seine glänzenden Versuche diese Annahme experimentell bestätigt. Dasselbe fand auch Goldstein. Ein Freiwerden von Elektronen konnten Lenard und Ramsauer dabei nicht konstatieren. Warburg hat weiter gezeigt, daß unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen auch Ozon entsteht. Regener fand, daß die Bildung von Ozon unter dem Einflusse der von Sauerstoff absorbierten Strahlen unterhalb 200 mμ stattfindet. Die längeren Wellen oberhalb 200 mμ zersetzen Ozon. Die Versuche anderer Forscher haben ergeben, daß Sauerstoff die Strahlen von 135 bis 195 mμ, Ozon diejenigen von 214 bis 260 mμ absorbiert. Nach Angaben neuester Zeit soll das Absorptionsmaximum von Ozon bei 258 mμ liegen; die Absorption ist derart stark, daß eine Schichtdicke von 25 μ etwa 50% Licht von dieser Wellenlänge absorbiert. Die Lichtabsorptionsverhältnisse wurden eingehend von Leifson, Ladenburg, van Voorhis, Boyle, Granath, Ossenbrüggen, Herzberg, Badger, Mecke, Ciehomski, Vaughan, Noyes, Colange, Wulf, Melvin und anderen untersucht. Die Sauerstoffabsorption in Bandenform beginnt etwa bei 192 mμ bei stärkeren Konzentrationen; bei 175 mμ beginnt das Kontinuum, das sich bis 130 mμ erstreckt. Außerdem wurde schwache Absorption bei 260—240 mμ, 380—250 mμ und im sichtbaren Teil gefunden (vgl. S. 137). Ozon besitzt ein kompliziertes Spektrum im Ultrarot bei 1000 mμ, im sichtbaren Teil von etwa 700 bis 450 mμ und im Ultravioletten von 340 mμ bis 215 mμ (Maximum etwa bei 258 mμ). Die Lichtabsorptionskonstanten wurden von Kreußler, Laüchli und and. bestimmt.

Die Versuchsordnung von Regener war folgende (Fig. 206). Ein Ozonrohr aus Quarzglas o ist aus einem inneren Rohr von 2 cm Weite gebildet, mit dem ein zweites weiteres Rohr so verschmolzen ist, daß ein ringförmiger Raum entsteht. Der darin enthaltene Sauerstoff

kann nach Anlegen einer äußeren und inneren Belegung mit Hilfe eines Induktoriums ozonisiert werden. Nach der Entfernung der Belegung konnte im Inneren der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle für ultraviolettes Licht angebracht werden. An die Röhre war eine Quarzkapillare angeschmolzen und an diese bei *D* eine Glaskapillare angesetzt, die zu einem Glasgefäß von annähernd gleichem Volumen wie *O* führte.

In dem unteren Teile des Kapillarrohres befand sich als Sperrflüssigkeit Schwefelsäure, deren Bewegungen die Volumänderung des Gases in *O* zu erkennen gaben.

Anfangs wurde in *O* nach Anbringung der Belegungen durch stille Entladung etwa 6% Ozon erzeugt und dann durch Funkenlicht von innen belichtet; es fand eine Desozonisierung bis zu etwa 2,2% statt. Wird umgekehrt reiner Sauerstoff bestrahlt, so erfolgt die Bildung von Ozon gleichfalls bis zu 2,2%. Somit stellt diese Reaktion ein photochemisches Gleichgewicht dar:

$$2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2.$$

Fig. 206. Apparat nach Regener.

Bezeichnen wir die Konzentration des Ozons zu einer beliebigen Zeit t mit x, die Gleichgewichtskonzentration mit y, so ist die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung im einfachsten Fall

$$\frac{dx}{dt} = k\,(y - x).$$

Hieraus folgt

$$\ln\,(y - x) = -kt + \text{Const.}$$

Bezeichnet man noch die Anfangskonzentration des Ozons (also zur Zeit $t = 0$) mit x_0, so folgt

$$kt = \ln \frac{y - x_0}{y - x}.$$

Multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit 0,4343, so erhält man links eine neue Konstante $K = 0{,}4343k$, rechts an Stelle von ln den Briggischen Logarithmus log. Mit Hilfe der so entstehenden Formel

$$K \cdot t = \log \frac{y - x_0}{y - x}$$

sind nach zwei Versuchsreihen von Regener die Konstanten K berechnet (Tabelle 74). Für die erste Versuchsreihe (Ozonbildung) ist $x_0 = 0$, für die zweite (Ozonzersetzung) ist $x_0 = 5,4$. y ist beidemal 2,2. Wie man sieht, liefern die Versuche eine befriedigende Konstanz von K. (Da K auch noch von der Lichtintensität abhängt, ist es verständlich, daß beide Versuchsreihen verschiedene K-Werte ergeben.)

Tabelle 74.

Ozonbildung			Ozonzersetzung		
t	x	K	t	x	K
0	0,0	—	0	5,4	—
3	0,4	0,029	1	5,1	0,043
9	0,9	0,026	4	4,4	0,041
15	1,3	0,026	12,5	3,15	0,042
21	1,6	0,027	22	2,5	0,047
∞	2,2	—	∞	2,2	—
	Mittelwert 0,027			Mittelwert 0,043	

In geringen Konzentrationen erhält man bei der Ozonzersetzung nach den Versuchen von Regener, E. v. Bahr und Weigert eine Tendenz zum Übergang in die Reaktion zweiter Ordnung; bei sehr starken erhalten wir wieder die erste Ordnung.

Das sind alles Abweichungen vom normalen Verhalten, die entweder auf ungenügende Versuchsanordnungen oder das Auftreten neuer, die Reaktion störender Faktoren zurückzuführen sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen auch der Reaktionsmechanismus ein anderer ist. So kann z. B. der Ozonzerfall auch nach dem Schema $O_3 + O_3 \longrightarrow 3\,O_2$ oder $O_3 \longrightarrow 3\,O$; $6\,O \longrightarrow 3\,O_2$ oder $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$ vor sich gehen.

Die Untersuchungen von Franz Fischer und Braehmer und Ramsauer mit dem Quarzlampenlicht ergaben wiederum ein Gleichgewicht.

Die ersten zwei Forscher bedienten sich folgender Versuchsanordnung (Fig. 207). Die Lampe besteht aus dem äußeren Glaskörper A und dem inneren doppelwandigen Gefäß B aus Quarz, das evakuiert und mittels des Schliffes E eingesetzt ist. K ist eine Eisenringanode, zu der zwei Platindrähte D und D_1 führen. Am Boden befindet sich die Quecksilberkathode. Durch das Rohr F ist A mit der Luftpumpe verbunden. Die ganze Vorrichtung steht in einem von Wasser durch-

strömten Kühlmantel. Die Temperatur im Innern des Quarzgefäßes sinkt nicht unter 270° und schwankt in weiten Grenzen. Die Belichtung

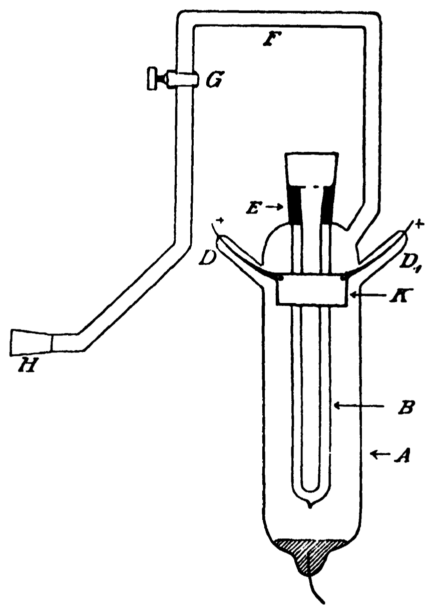


Fig. 207. Quarzlichtthermostat nach Fischer und Braehmer.

erfolgt intermittierend, damit die Temperatur nicht zu hoch steigt und dadurch das Ozon zerstört.

Bei dieser Versuchsanordnung gelang es nur $^1/_4$% O_3 zu bilden.

Das Gleichgewicht wurde nicht von beiden Seiten erreicht.

Wären wir imstande, die ozonzersetzenden längeren Strahlen vollständig auszuschalten, so müßte die Ozonbildung vollständig sein. Das Gleichgewicht wird auch von der Temperatur stark beeinflußt. So ergibt das Funkenlicht bei 20° etwa 3,4%, bei 54° etwa 2,7% Ozon. Bei 270° hört die Bildung von Ozon auf. Bei niederen Temperaturen wird der Prozentgehalt größer. Bei Belichtung von flüssigem Sauerstoff erhält man ebenfalls Ozon (Warburg). — Was die Reaktionsordnung anbetrifft, so haben sich folgende merkwürdige Resultate ergeben: im Dunkeln ist nach Warburg die Reaktion zweiter Ordnung, im ultravioletten Licht ist sie nach E. v. Bahr erster Ordnung, nach Weigert aber bei großen Schichtdicken erster, bei kleinen zweiter Ordnung.

Fügt man dem Ozon Chlor hinzu, so erfolgt die Zersetzung auch in sichtbarem, von Chlor absorbiertem Lichte. Die Reaktion ist

dann nach Weigert nullter Ordnung. Das Chlor wirkt hier als Katalysator; der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion ist gleich 1,17, was auf einen Diffusionsvorgang hindeutet (Heidt, Kistiakovsky, Forbes u. a.). Im Ozonisator erhält man eine viel größere Ausbeute, bis 10%. Diese merkwürdige Tatsache kann man auf die Weise erklären, daß sich bei der stillen elektrischen Entladung eine größere Menge von den kurzwelligen, ultravioletten Strahlen, die von Quarz nicht mehr durchgelassen werden, bildet, und daß die längeren, desozonisierend wirkenden fehlen (Russ).

Chapman, Chadwick und Ramsbottom behaupten, daß ein Gemisch von CO und O_2 etwa 20% Ozon liefert. Eine Bestätigung und Erklärung dieses merkwürdigen Befundes steht noch aus.

Was den inneren Mechanismus der Ozonbildung anbetrifft, so nehmen Krüger und Möller an, daß die O_2-Molekel ein Elektron verliert und zwei Freiatome O und O sich an O_2 anlagern und O_3 bilden.

F. Fischer und F. Braehmer haben den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Ozonzersetzung studiert, sind aber zu keinem bestimmten Ergebnis gekommen.

Der Ozonzerfall wird von einem Leuchten begleitet (M. Beyer).

In der Atmosphäre existiert Ozon in freiem Zustande (s. S. 9).

Nach Clausmann findet eine Beschleunigung der Reaktion $O_3 + CO$ durch ultraviolettes Licht statt. Auch mit SO_2 reagiert Ozon im Lichte. Nach Fischer und Hene wird die Vereinigung von O_2 und N_2 auch durch das Licht bewirkt.

Weigert und Böhm untersuchten die Oxydation von Wasserstoff durch Ozon im Lichte:

$$O_3 + 3\,H_2 \rightarrow 3\,H_2O.$$

Falls das Gasgemisch sich in Ruhe befindet, so bildet sich kein H_2O_2. Bei dieser Reaktion sind folgende Teilvorgänge zu unterscheiden:

$$1.\ O_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 3H_2O \qquad \text{und} \qquad 2.\ 2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2,$$

die durch das von O_3 absorbierte langwellige Licht bewirkt werden;

$$3.\ 3\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3,$$

der durch kürzere, von O_2 absorbierte Strahlen hervorgerufen wird, und

$$4.\ H_2O \longrightarrow H_2 + O,$$

die Zersetzung von Wasser, die durch Strahlen hervorgerufen wird, die von Wasser absorbiert werden.

Auch Ammoniakdampf wird durch Sauerstoff im äußersten ultravioletten Licht nach folgendem Schema oxydiert (Regener):

$$2NH_3 + 3O \rightleftarrows NH_4NO_3 + H_2$$
$$2NH_3 + 3O \rightleftarrows NH_4NO_2 + H_2O.$$

Stickstoff wird ebenfalls oxydiert (Warburg und Leithäuser), es bildet sich dabei N_2O_5.

Daß Sauerstoff photochemisch aktiviert wird, wurde schon von Schoenbein (1858) ausgesprochen.

Die merkliche Absorption soll nach Kreussler bei etwa 193 mμ beginnen. Nach Schumann absorbiert eine Schicht von 1 mm Dicke bei 760 mm die Strahlen von der Wellenlänge 170 mμ vollständig. Die desozonisierend wirkenden Strahlen fallen mit dem Absorptionsspektrum des Ozons zusammen. Dasselbe hat nach E. Meyer folgende Absorptionskoeffizienten a für 1 m Schichtdicke bei 0° und 760 mm:

Tabelle 75.

$\lambda (m\mu)$	$a (m^{-1})$	$\lambda (m\mu)$	$a (m^{-1})$
185	—	250	123
193	11,7	260	126
200	7,8	270	116
210	11,5	280	73,4
220	19,2	290	18,6
230	48,6	300	30,3
240	105,0	—	—

Die Berechnung erfolgt nach der Formel $J = J_0 10^{-ad}$. Das Maximum liegt bei 260 mμ. Von 200 mμ an und darunter beginnt schon die Sauerstoffabsorption.

Außer der ultravioletten Absorption besitzt Ozon noch eine Absorption im Ultrarot, deren Maximum bei 1040 mμ liegt.

Nach Griffith und Mitarbeitern zerfällt O_3 im sichtbaren Licht von 760 bis 670 mμ und von 615 bis 510 mμ. Kinetisch und spektrographisch hat diesen Prozeß auch Hibben untersucht. Der Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalls ist trotz zahlreicher Untersuchungen bis jetzt noch nicht einwandfrei geklärt. In der letzten Zeit haben Schumacher und Kistiakowsky Untersuchungen im roten und auch im ultravioletten Licht ausgeführt. Ozon absorbiert im langwelligen Teil des Spektrums etwa von 650 mμ an; etwa bei 604 mμ besitzt die Absorption ein Maximum; sie fällt dann langsam zum blauen Ende ab. Im Ultraviolett beginnt die Absorption sehr schwach bei etwa 360 mμ; von 300 mμ wird sie stark, und von 250 mμ ist sie von der Größenordnung der metallischen Absorption. Bis 250 mμ weist sie Bandenstruktur auf. Untersucht wurde die Reaktion bei 313 mμ und in rotem Licht mit dem optischen Schwerpunkt 620 mμ. Der Temperaturkoeffizient war in beiden Fällen etwa 1,2 bis 1,3. Die Quantenausbeute schwankte je nach den Konzentrationen von O_3, O_2, He, Ar, CO_2, N_2 zwischen 0,2 und 3,6, auch bis 6,0. Auch hier werden allerlei Kettenreaktionen zur Erklärung herangezogen, doch wird die wahrscheinlichste Reaktion $O + O = O_2$ und $O_3 \rightarrow 3O$ ganz außer Acht

gelassen. Fabry und Dufay sowie Mecke haben auf Grund der spektrophotometrischen Untersuchungen die Konzentration des Ozons in der Atmosphäre berechnet. In 50 km Höhe soll sie 3% sein (Druck von O_2 ist 10^{-3} Atm.). Da dort die tiefe Temperatur von —53⁰ herrscht, also die Feuchtigkeit nicht katalytisch wirken kann, und da auch keine Gefässwände einen Einfluß ausüben können, so muß dort das normale photochemische Gleichgewicht zwischen den Reaktionskomponenten O_1, O_2, O_3 herrschen. Von Mecke wurde eine Schätzungsformel für den Prozentgehalt von O_3 in verschiedenen Höhen angegeben. Je tiefer die Temperatur ist, desto schärfer werden die Absorptionsbanden. Wulf und Melvin haben die Absorption von O_3 bei -78^0 im Gebiete von 340 bis 250 mμ untersucht.

Allmand und Spinks, die die Chlorsensibilisierung von Ozon eingehend untersucht haben, fanden, daß bei geringen Mengen von Cl_2 und bei 365 mμ eine Nebelbildung von ClO_3 stattfindet. Mit der H_2O-Haut an den Gefäßwänden entstehen dementsprechend $HClO_3$ und $HClO_4$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei großer O_3-Konzentration (68%) proportional der Quadratwurzel und bei kleinen der ersten Potenz der Lichtintensität. Die Quantenausbeute wächst mit der Frequenz und der O_3-Konzentration, sie fällt mit zunehmender Intensität. Der Temperaturkoeffizient schwankt je nach der Konzentration von O_3 zwischen 1,0 und 1,5. Es wurde außer ClO_3 auch Cl_2O_4 festgestellt. Ferner wurden Induktionsperiode, Nachwirkungserscheinungen, schwankende Druckänderungen, Einfluß des Gefäßmaterials gefunden, was den Verlauf der Reaktion sehr unregelmäßig und unreproduzierbar gestaltete.

Spinks hat die Bromsensibilisierung studiert und gefunden, daß sie auch im Dunkeln stattfindet. Er vermutet, daß sich ein Bromoxyd bildet, das die Dunkelreaktion wie auch die Lichtreaktion beschleunigt. Die Quantenausbeute ist bei 546 und 366 mμ die gleiche.

Die Quantenausbeute und den Mechanismus der Ozonbildung und -zersetzung haben Eucken, Birge, Sponer, Dadletz, Davis untersucht. Mit der Bildung von Ozon im Sonnenlicht haben sich Baskerwille, Henriet u. Bonyssy, Fabry u. Buisson, Bancroft beschäftigt. Vaughan und Noyes haben die Bildung von Ozon bei 175 mμ studiert, wobei sie eine Fluoritoptik benutzten. Noyes hat außerdem noch die Bildung von Ozon durch katalytische Wirkung des Hg-Dampfes untersucht.

Forbes und Heidt haben den Ozonzerfall in gesättigtem Wasserdampf bei 280, 254, 210 mμ und bei 2^0 und 20^0 untersucht und gefunden, daß die Quantenausbeute von 160 bis 13000%, je nach der Konzentration von O_3 und O_2, der Lichtintensität und der Temperatur variiert.

Allmand und Spinks, Journ. Chem. Soc. 1652 (1931); 599 (1932); Nature **124**, 651 (1929).
E. v. Aubel, C. R. **149**, 983 (1910); Phys. Zeit. **11**, 53 (1910).
Bancroft, Jour. phys. Ch. **16**, 556 (1912).
E. v. Bahr, Ann. Phys. **33**, 604 (1910).
Baskerwille, Elektroch. and. Met. Ind. **4**, 435 (1906).
M. Beyer, Zeit. Elektroch. **16**, 76 (1910).
Birge und Sponer, Phys. Rev. **28**, 259 (1926).
Bonhoeffer, Photochemie (1933); S. 106 bis 116 über Absorption von O_2 und O_3 mit Literatur.
H. Bordier und Nogier, C. R. **147**, 354 (1908).
Chapmann, Chadwick und Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, 942 (1907).
Clausmann, C. R. **150**, 1312 (1910).
Davis, U. S. Pat. 1209132 (1916).
Dadletz, C. R. **185**, 89 (1927).
Eucken, Zeit. phys. Ch. **107**, 436 (1923).
Ch. Fabry und Mitarb., Jour. Phys. **3**, 196 (1913); Astroph. Journ. **54**, 297 (1921); C. R. **156**, 782 (1913).
F. Fischer und Mitarb., Phys. Zeit. **6**, 576 (1905); **7**, 312 (1906); **10**, 453 (1909); Ber. Ber. **39**, 953 (1906).
G. Forbes und L. Heidt, Journ. Chem. Soc. **56**, 1671. 2365 (1934).
E. Goldstein, Ber. Ber. **36**, 3042 (1903).
L. Heidt, Kistiakowsky u. Forbes, Journ. Am. Ch. S. **55**, 223 (1933).
Henriet und Bonyssy, C. R. **146**, 977 (1908).
Hibben, Proc. Nat. Ak. Sci. **13**, 696 (1927).
Johnson und Mc. Intosh, Journ. Amer. Ch. Soc. **31**, 1146 (1909).
Kessel, Ann. Phys. **37**, 307 (1912).
Kreussler, Ann. Phys. **6**, 419 (1901).
Krüger und Möller, Nernst-Festschr. 240 (1912); Ph. Zeit. **13**, 729 (1912).
Ph. Lenard, Wied. Ann. **51**, 232 (1900); Ann. Ph. **1**, 403, 486 (1900).
Ders. und Ramsauer, Heidelb. Ber. Nr. 16 u. 24 (1911); Nr. 28 u. 31 (1910).
Mecke, Zeit. phys. Chem. 392 (1931).
E. Meyer, Ann. Phys. **12**, 855 (1903).
W. Nernst, Jahresver. Elektr. Ges. 38 (1894).
Regener, Preuß. Ak. 1228 (1904); 2228 (1908); Ann. Phys. **20**, 1037 (1906).
F. Russ, Zeit. Elektroch. **12**, 464 (1906).
Schönbein, Jour. prakt. Ch. **75**, 99 (1858); **77**, 69 (1859); **78**, 69 (1859); **79**, 87 (1860); **93**, 25 (1864); **105**, 226 (1886).
H. Schumacher u. Mitarb., Zeit. phys. Ch. **15**, 199 (1929); **17**, 405, 417 (1932); Journ. Amer. Ch. Ges. **52**, 2377 (1930) (mit ausführl. Liter.).
Spinks, Nature **128**, 548 (1931).
E. Warburg und Leithäuser, Ber. Ber. **40**, 229 (1907).
E. Warburg, Preuß. Ak. 1015 (1903); 1229 (1904); 216 (1912); 644 (1913); 472 (1919); Zeit. Elektroch. **27**, 133 (1921).
F. Weigert, Zeit. phys. Ch. **80**, 67, 78 (1913); **90**, 189 (1915); Zeit. Elektroch. **18**, 654 (1913); Ber. Ber. **46**, 815 (1913).
Vaughan und Noyes jr., Jour. Amer. Ch. Soc. **52**, 359 (1930).

Wasser.

Die Absorption des Wassers beginnt bei 178 $m\mu$ (Goodeve und Stein).

Rathenau fand, daß Wasserdampf im Schumannultraviolett

scharfe Absorptionsbanden von 178 bis 154 mμ und von 134 mμ und weiter besitzt. Zwischen 154 und 134 mμ ist er durchlässig und kann als Lichtfilter dienen.

Die zahlreichen Untersuchungen über die Lichtabsorption des Wassers (vgl. S. 126) haben stark schwankende Ergebnisse geliefert. Schwierigkeiten entstehen vor allem im äußersten Ultraviolett und im sichtbaren Teil des Spektrums. Hier seien die Resultate der Messungen von Dawson und Hulburt angegeben, deren Genauigkeit die Verfasser auf 20% einschätzten. In der Tabelle bedeutet a den Absorptionskoeffizienten.

Tabelle 76.

$a \cdot 10^4$ (cm^{-1})	80	13.5	7.7	4.3	1.9	0.8	0.4	0.4	14	24	29
λ(mμ)	200	240	280	320	360	400	4—500	540	589	670	690

M. Kernbaum bestrahlte 50 ccm Wasser im Quarzkölbchen mit Sonnenlicht und erhielt nach 5 Tagen etwa 60 ccm Wasserstoff; in der Lösung befand sich H_2O_2. Die im Wasser unvermeidlichen Staubteilchen und auch die Gefäßwände scheinen auf die Reaktion von Einfluß zu sein. Die Reaktion soll nach ihm so verlaufen:

$$H_2O \longrightarrow OH + H \quad \text{und} \quad 2(OH) \longrightarrow H_2O_2 \quad \text{und} \quad 2H \longrightarrow H_2.$$

In Gegenwart von Luft bildet sich noch mehr H_2O_2, weil sich der naszierende Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu H_2O_2 verbindet.

Wasserdampf zersetzt sich unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen der Quarzlampe in seine Bestandteile H_2 und O_2 (Fischer und Braehmer, Tian, Thiele, Coehn und Grote, Andrejeff, Berthelot und Gaudechon, Smits und Aten).

Die erste Beobachtung darüber rührt von Baker (1902) her.

Tian fand, daß dabei auch Spuren von H_2O_2 sich bilden, und daß die Zersetzung durch die kürzesten ultravioletten Strahlen von 185 mμ, die noch von Quarz durchgelassen werden, hervorgerufen wird.

Ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff wird durch das ultraviolette Licht zur Vereinigung gezwungen. Nach Ostwalds Stufenregel muß man erwarten, daß als erstes Reaktionsprodukt sich H_2O_2 bildet. Das trifft auch in der Tat zu (Thiele, Kernbaum).

Die Wasserdampfzersetzung stellt ein photochemisches Gleichgewicht

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$$

dar, das von beiden Seiten erreicht werden kann.

Coehn fand, daß die Wasserdampfzersetzung bis zu 0,2% fortschreitet. Coehn und Grote haben diese Reaktion eingehend unter-

sucht und folgende Resultate erhalten: das Gleichgewicht soll durch die Temperatur nicht merklich verschoben werden; der Zersetzungsgrad wächst mit der Lichtstärke und der Druckabnahme; der Reaktionsverlauf der Wasserbildung ist monomolekular; sein Temperaturkoeffizient ist gleich 1,04; als Zwischenprodukt bildet sich H_2O_2; die Vereinigung der beiden Gase geht nicht glatt vor sich. Zur chemischen Arbeit wird etwa 0,01% der Lampenenergie verwendet. Bei 150^0 wird im Lichte etwa 0,12% dissoziiert, was dem Dunkelgleichgewicht bei etwa 1800^0 entspricht.

J. Andrejeff hat auch eine umfassende Arbeit über das Knallgasgleichgewicht veröffentlicht. Er fand, daß bei 200^0 die Zersetzung etwa 0,002% erreicht. Der Temperaturkoeffizient ist gleich 1,08 (die Berechnung wurde vom Verfasser auf Grund seiner Versuchsergebnisse nach der Kombinationsmethode ausgeführt).

In der Atmosphäre befindet sich bekanntlich Wasserdampf, mitunter in bedeutenden Mengen. Mit der Höhe verringert sich diese Menge, und an der Grenze der Atmosphäre sind nur Spuren von Wasserdampf vorhanden. Auch finden sich hier Sauerstoff und Wasserstoff. Unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen der Sonne können sich verschiedene photochemische Prozesse abspielen, deren Kenntnis vielleicht Licht auf viele rätselhafte Erscheinungen in der Natur werfen könnte.

Die Bildung des Wassers aus den Bestandteilen wird durch Chlor sensibilisiert (Weigert). Norrish und Rideal haben diese Katalyse eingehend untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Chlorkonzentration verläuft. Das Cl_2 aktiviert hier den O_2. Das soll auch der Grund der hemmenden Wirkung des O_2 auf die Photochlorierungen sein. Diese Reaktion wird auch durch Hg-Dampf sensibilisiert (s. S. 637).

Neujmin und Popov haben den Sauerstoff im Schumannultraviolett von 154 bis 134 $m\mu$ in Atome gespalten und mit diesem atomaren O Wasserstoff oxydiert. Als Filter wurde für diese Versuche Wasserdampf benutzt, der in diesem Gebiet durchlässig ist.

Wasserstoffperoxyd ist bekanntlich ein ziemlich regelmäßiger Bestandteil der Atmosphäre in einer Konzentration von etwa 10^{-11} Molen pro Liter Luft; Regen und Schnee enthalten auch stets H_2O_2 (Schoene). Auch auf dem Meeresniveau kann sich mitunter H_2O_2 bilden (Kernbaum, Bieber, F. Fischer und Wolf).

Sauerstoff absorbiert die Strahlen von der Länge 195 bis 130 $m\mu$, Wasserstoff nur die unter 111 $m\mu$, das Kontinuum beginnt erst bei 84,9 $m\mu$. Die künstlichen Lichtquellen und auch das Sonnenlicht enthalten diese Schumannschen Strahlen (100 $m\mu$) nicht. Daher ist

anzunehmen, daß bei der H_2O-Bildung Sauerstoff als aktive Komponente auftritt.

Wasser ergibt bei etwa 135 mμ einen lichtelektrischen Effekt, der etwa bei 202 mμ verschwindet. Beim Eise fällt er viel stärker aus (Obolensky). Da in den oberen Regionen der Atmosphäre die Wolken aus Eiskristallen bestehen und große Oberflächen darstellen, so muß der Effekt dort bedeutend sein.

Das vorhandene Versuchsmaterial erweckt unwillkürlich den Wunsch, alle diese verwickelten Verhältnisse und photochemischen Prozesse eingehend quantitativ zu untersuchen. Die meisten photochemischen Gasreaktionen werden durch die Feuchtigkeit stark beschleunigt, und in ganz trockenem Zustande finden sie überhaupt nicht statt. Es fragt sich, wie sich das Knallgasgemisch in dieser Hinsicht verhält. Es sollte eigentlich bei voller Abwesenheit von Wasserdampfspuren überhaupt nicht reagieren, also lichtbeständig sein. Ist dies aber nicht der Fall, so haben wir eine autokatalytische Reaktion vor uns, bei der der sich bildende Wasserdampf beschleunigend wirkt. Entspricht unsere Vermutung den wirklichen Verhältnissen, so müßte bei sehr tiefen Temperaturen, wo jede Feuchtigkeit vollständig fehlt, das Gasgemisch photochemisch inaktiv sein. In den höheren Regionen der Atmosphäre ist die Temperatur ebenfalls sehr niedrig, und deshalb muß da die Wasserbildung sehr träge verlaufen.

Die Wasserbildung kann aber auch auf anderem Wege vor sich gehen, indem z. B. anfangs Ozon gebildet wird, das dann auf den Wasserstoff oxydierend einwirkt und Wasser bildet. Als Zwischenprodukt kann sich dabei H_2O_2 bilden. Dieser Körper kann seinerseits auch als ein photochemischer Katalysator auftreten. Kurz und gut, man kann viele verschiedene Kombinationen aufstellen, doch muß man die Beantwortung aller dieser Fragen dem Versuche überlassen.

J. Andrejeff, Zeit. Elektroch. **19**, 551 (1913); Jour. russ. ph. ch. Ges. **42**, 727 (1910); **43**, 1342 (1911).
Aufsess, Ann. Phys. **13**, 678 (1904).
Baker, Proc. Roy. Ch. Soc. **18**, 40 (1902).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1191 (1910); **152**, 522 (1911).
W. Bieber, Ann. Phys. **39**, 1332 (1912).
A. Coehn und Mitarb., Ber. Ber. **43**, 880 (1910); Zeit. phys. Ch. **70**, 88 (1910); Nernst-Festschrift 136 (1912).
L. Dawson und E. Hulburt, Jour. Amer. Opt. Soc. **24**, 175 (1934).
Fischer und Braehmer, Phys. Zeit. **6**, 576 (1905); Ber. Ber. **79**, 958 (1906).
Dies. und Wolf, Chem. Ber. **44**, 2956 (1911).
Goodeve und Stein, Far. Soc. **27**, 193 (1931).
M. Kernbaum, Krakauer Anz. 583 (1911); C. R. **148**, 705 (1909); **149**, 116, 273 (1909).
R. Kreussler, Ann. Phys. **6**, 412 (1901).
H. Neujmin und Popov, Zeit. phys. Chem. **27**, 15 (1934).

Norrish und Rideal, Journ. Chem. Soc. **127**, 787 (1925).
Obolensky, Ann. Phys. **39**, 961 (1912).
Rathenau, Zeit. Phys. **87**, 32 (1933).
Schoene, Ber. Ber. **13**, 1503 (1880); **26**, 3011 (1893); **27**, 1233 (1894).
A. Smits und Aten, Zeit. Elektroch. **76**, 264 (1910).
H. Thiele, Zeit. angew. Ch. **22**, 2472 (1909); Ber. Ber. **40**, 4914 (1907).
A. Tian, C. R. **152**, 1483 (1911); **151**, 1040 (1911).

Wasserstoffperoxyd.

Die nächste Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs ist Wasserstoffperoxyd H_2O_2. Dieses besitzt ein derart charakteristisches Absorptionsspektrum im äußersten Ultraviolett, daß es in sehr geringen Mengen spektrophotographisch ermittelt werden kann (Rosanoff). Von Henri und Wurmser wurde die Absorption quantitativ gemessen. In der Tabelle 77 sind die Extinktionswerte angegeben.

Tabelle 77.
Extinktionswerte des Wasserstoffperoxyds.

Werte von ε	0.422	3.0	20.0	75	127	127
Wellenlänge (mμ) ...	311	280	254	230	210	206

Urey, Dawsey und Rice haben die Absorption des H_2O_2 im Dampfzustand sehr nahe der in wäßrigen Lösungen gefunden. Bei der Benutzung von Wasser zur Kühlung bei der UV-Therapie im Gebiete der Dornostrahlen muß dieser Umstand berücksichtigt werden, da sich unter der Einwirkung dieser Strahlen H_2O_2 bilden kann, das die Wirkung der Strahlen abschwächen würde.

Nach Riesenfeld sollen bei H_2O_2 verschiedene Anomalien eintreten, die durch die Existenz von $(H_2O_2)_2$ erklärt werden könnten. Auch von Allmand und Style wurden bei Lichteinwirkung Anomalien festgestellt. Bredig, Lehmann und Kuhn haben genaue Absorptionsmessungen an H_2O_2 angestellt.

Die von ihm absorbierten Strahlen können das H_2O_2 auch photochemisch zersetzen. Die sichtbaren und die längeren ultravioletten Strahlen sollten es eigentlich nicht tun (Downes und Blunt).

Die Versuche ergeben eine Zersetzung des Wasserstoffperoxyds auch im sichtbaren Gebiet und bei den längeren ultravioletten Strahlen, die von ihm nicht absorbiert werden. Das rührt daher, daß dieser Körper gegen katalytische Einflüsse sehr empfindlich ist. Die geringste Verunreinigung ruft eine Zersetzung in diesem Teile des Spektrums hervor (d'Arcy, Allain, Bredig und Müller von Berneck). Fügt man der Lösung des Wasserstoffperoxyds in geringen Mengen ein Gemisch von rotem und gelbem Blutlaugensalz [$K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe$

$(CN)_6]$ hinzu, so wird es lebhaft zersetzt. Die Zersetzung schreitet auch beim Verdunkeln mit derselben Geschwindigkeit weiter fort. Die beiden Salze zersetzen sich in Gegenwart von H_2O_2 im Lichte unter Bildung eines kolloidalen Dunkelkatalysators, der das H_2O_2 auf die übliche Weise (ähnlich dem kolloidalen Platin) zersetzt. Der Reaktionsverlauf ist monomolekular (Kistiakowsky). Das reine Wasser bildet bei langem Belichten durch ultraviolettes Licht in geringen Mengen H_2O_2. Vermutlich wird anfangs der im Wasser gelöste Sauerstoff in Ozon verwandelt, und dieses oxydiert das Wasser zu H_2O_2 (Richardson, Böttger, Schoene). Man kann sich aber den Prozeß auch folgendermaßen vorstellen:

$$H_4O_2 \rightarrow H_2O_2 + H_2;$$

dann müßte sich freilich freier Wasserstoff bilden. In der Literatur findet sich auch eine Andeutung hierfür (Kernbaum, F. Fischer und Wolf, Bieber).

Bei der Vereinigung von $H_2 + O_2$ bildet sich, wie wir im vorigen Kapitel gesehen haben, H_2O_2 (Baker).

Belichtet man ein Gemenge von Äther, Wasser und O_2, so bildet sich H_2O_2, das durch die bekannte Chromsäurereaktion ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$), die eine charakteristische Blaufärbung ergibt, sehr leicht nachzuweisen ist. Eine ähnliche Erscheinung ergibt auch ein Terpentinölgemisch (König, Richardson).

Tian untersuchte den Reaktionsverlauf der H_2O_2-Zersetzung im ultravioletten Lichte und fand keine Proportionalität zwischen der absorbierten Lichtmenge und der zersetzten H_2O_2-Menge. Es fragt sich aber, ob das H_2O_2 ganz frei von Verunreinigungen war. Der Reaktionsverlauf ist nach ihm monomolekular:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$$

und weiter

$$O + O \rightarrow O_2.$$

V. Henri und Wurmser fanden, daß bei der Zersetzung von H_2O_2 ein Lichtquant mehrere Moleküle von H_2O_2 zersetzen kann. Zusätze von KCN, J, $HgCl_2$, H_2S, $Na_2S_2O_3$, H', OH' wirken stark hemmend auf die Reaktion ein (negative Katalyse) (vgl. auch Bierry, Henri und Ranc, Thiele). H. Mathews und H. Curtis haben den Einfluß des Uviollampenlichtes auf die H_2O_2-Lösung untersucht und in Übereinstimmung mit Tian, Henri und Wurmser einen monomolekularen Verlauf der Zersetzung gefunden. Der Temperaturkoeffizient wurde gleich 1,5 festgestellt. Beim Abblenden hört die Reaktion auf. H_2SO_4, NaCl, Azetanilid, $Ba(OH)_2$ wirken auf die Reaktion hemmend. Aus alledem geht hervor, daß die erwähnten Zersetzungen durch das Licht, das von H_2O_2 nicht absorbiert wird, hervor-

gerufen waren. Demzufolge muß die Zersetzung durch vorhandene Verunreinigungen bedingt gewesen sein, und es konnte auch kein Zusammenhang zwischen der absorbierten Lichtmenge und der zersetzten H_2O_2-Menge bestehen. Der Reaktionsverlauf mußte unter diesen Bedingungen monomolekular sein.

Die Bildung von H_2O_2 aus $H_2 + O_2$ kann auf verschiedene Weise sensibilisiert werden, so z. B. durch NH_3 (Taylor und Salley), durch Cl_2 (Norrish), durch Hg-Dampf (Marshall, Bates, Salley [s. S. 637]). Nach Frankenburger und Klinkhardt kann man auf diese Weise bis 75% in H_2O_2 umwandeln. Norrish und Griffith haben die katalytische Wirkung von NO_2 untersucht. Anderson und Taylor studierten die hemmende Wirkung verschiedener Verunreinigungen. Heidt hat gefunden, daß die Ausbeute bei 313 $m\mu$ in Gegenwart von H_2SO_4 von der Konzentration des H_2O_2 und der H_2SO_4 abhängig ist. Rice und Kilpatrick haben konstatiert, daß die Quantenausbeute bei verschiedenen Verunreinigungen von 100% bis 10 000% variieren kann. Weiter haben sich mit den kinetischen Untersuchungen eingehend Kornfeld, Winther, Urey, Dawsey, Rice, Allmand, Style, Anderson, Tian, Taylor, Gould und viele andere beschäftigt. Anderson und Taylor haben die desaktivierende Wirkung von 25 verschiedenen organischen Substanzen bei Wellenlänge 200, 265, 293 und 305 $m\mu$ untersucht. Die Vorgänge sind sehr kompliziert und schwer reproduzierbar. Die Resultate differieren sehr stark voneinander und ergeben noch immer kein klares Bild von dem Mechanismus.

Durch Belichtung mit ultraviolettem Licht einer Hg-Quarzlampe wird das Wasser sterilisiert. Die tötende Wirkung auf die Bakterien kann entweder durch die direkte Lichtwirkung auf sie oder durch Vermittlung irgendwelcher photochemischer Katalysatoren oder durch das im Wasser sich bildende H_2O_2 und O_3 verursacht werden. Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen technischen Methoden der Wassersterilisierung findet der Leser bei Ellis und Wells, The chemical Action of ultraviolett Rays, S. 235 bis 270 (1925) New-York. Auch die Essigsäuregärung im Wein und die des Apfelsaftes werden durch die Bestrahlung zum Stillstand gebracht (V. Henri und Schnitzler, Maurain Wascollier, d'Arcy und Hardy).

Hertel hat gefunden, daß die Schimmelpilze und Fibrinpartikelchen im Lichte H_2O_2 lebhaft zersetzen.

Allain, Jour. pharm. chim. **24**, 162 (1906).
Allmand und Style, Jour. Chem. Soc. **49**, 144 (1930).
Anderson und Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 650, 1210 (1923).
d'Arcy und Hardy, Jour. physiol. 390 (1894).
d'Arcy, Phil. Mag. **3**, 42 (1902).

Baker, Proc. Roy. Ch. Soc. **18**, 40 (1902).
Bates und Mitarb., Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 426 (1933).
Baudisch und Bass, Ber. Ber. **55**, 2698 (1922).
W. Bieber, Ann. Chem. **39**, 1332 (1912).
Bierry, Henri und Ranc, C. R. **151** (1910).
Böttger, Dammers Handb. anor. Ch. I, 394.
Bredig, Lehmann und Kuhn, Zeit. anorg. Ch. **218**, 16 (1934).
Bredig und Müller von Berneck, Zeit. phys. Ch. **31**, 123 (1899).
Downes und Blunt, Nature **20**, 54 (1879).
F. Fischer und Wolf, Ber. Ber. **44**, 2956 (1911).
Guenther und Elbe, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 63 (1933); **54**, 821 (1932).
L. Heidt, Journ. Amer. Ch. Soc. **54**, 2840 (1932).
Henri und Schnitzler, Chem. Ztg. **33**, 921 (1909).
Henri und Wurmser, C. R. **156**, 1891 (1913); **157**, 126, 284 (1913).
Hertel, Zeit. allg. Physiol. **4**, Heft 1 (1904).
Kernbaum, C. R. **148**, 705 (1909); **149**, 116, 273 (1909); Farm. Pol. **16**, 71 (1913).
W. Kistiakowsky, Zeit. phys. th. **35**, 431 (1900); Ber. Ber. **40**, 4914 (1907).
E. König, Phot. Korresp. 521 (1904).
G. Kornfeld, Zeit. wiss. Phot. **21**, 66 (1921).
Maurain Wascollier, C. R. **149**, 155 (1909).
A. Marshall, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 4460 (1932).
H. Mathews und Curtis, Jour. phys. Chem. **18**, 166, 521 (1914).
Norrish und Mitarb., Proc. Roy. Soc. **139**, 147 (1933); **135**, 334 (1932).
Rice und Mitarb., Journ. phys. chem. **31**, 1507 (1927); Jour. Amer. Ch. Soc. **48**, 1099, 3019 (1926).
E. Riesenfeld, Zeit. anorg. Ch. **218**, 257 (1934).
N. Rosanoff, Jour. russ. phys. ch. Ges. **44**, 1146 (1912).
Richardson, Dammers Handb. An. Ch. I, 394.
Schoene, Ber. Ber. **13**, 1503 (1880); **26**, 3011 (1893); **27**, 1233 (1894).
Taylor und Mitarb., Jour. Am. Ch. Soc. **55**, 96 (1933); Jour. phys. Ch. **37**, 367 (1933).
A. Tian, C. R. **156**, 1601, 1879, 1758 (1913); **151**, 1040 (1910); Jour. chem. Soc. **108**, 826 (1915); Jour. ch.Soc. Indus. **35**, 114 (1916).
Urey, Dawsey und Rice, Jour. Amer. ch. Soc. **51**, 1371 (1929).
Ch. Winther, Far. Soc. **21**, 459 (1925).

Chrom.

Eine mehr oder weniger große Lichtempfindlichkeit zeigen fast alle Chromsalze, aber besonders lichtempfindlich sind die Verbindungen des sechswertigen Chroms, nämlich die Salze der Chromsäure. Die lichtempfindliche Zone liegt im blauen und violetten Teile des Spektrums. Der Temperaturkoeffizient des Chromatoms ist gleich 1,03 und gehört somit in die erste Gruppe der Klassifikation. Durch das Licht wird das sechswertige Chrom in eine niedrigere Wertigkeit übergeführt. Ob es dabei direkt in das beständige dreiwertige Chrom oder vorübergehend auch in das vier- oder zweiwertige Chrom übergeht, kann, da entsprechendes Versuchsmaterial fehlt, noch nicht entschieden werden. Was die Lichtempfindlichkeit der Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Chroms anbetrifft, so wissen wir heute sehr wenig davon.

Sowohl vom rein theoretischen als auch vom praktischen Standpunkt ist ein ausführliches und eingehendes Studium der photochemischen Eigenschaften der Chromverbindungen sehr erwünscht.

Salze der Chromsäure.

Allgemeines.

Vauquelin entdeckte im Jahre 1798 das Chrom und auch die Chromsäure. Er fand auch, daß das karminrote Silberchromat Ag_2CrO_4 im Licht nachdunkelt. Somit kann man Vauquelin als Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Chromate ansehen.

Feste Chromsäure, CrO_3, soll bei Abwesenheit von Staub und in luftleeren, zugeschmolzenen Röhren vollständig lichtbeständig sein. Lemoine will bewiesen haben, daß bei 1½jähriger Belichtung eine Zersetzung von CrO_3 eintritt und dabei Sauerstoff frei wird. Da die Angaben unsicher sind, wäre eine Nachprüfung des Befundes sehr erwünscht. Alle Chromate und Bichromate in reinen wäßrigen Lösungen sind bei Abwesenheit von organischen Stoffen lichtbeständig. Besonders merkwürdig ist das für Ammoniumbichromat, dessen Pulver sich beim Anzünden unter Feuersprühen nach der Gleichung $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4\,H_2O$ zersetzt. Zündet man die Spitze eines konusartigen Pulverhaufens an, so erhält man eine Kraterbildung, aus der das Feuersprühen erfolgt, was einer Vulkaneruption sehr ähnelt. Irgendeine photochemische Zersetzung konnte auch im starken Lichte weder beim festen noch beim gelösten Stoff festgestellt werden. Die Sache ändert sich aber sofort, wenn man die Chromate oder Bichromate mit organischen Stoffen mischt. Dann erfolgt eine Zersetzung der chromsauren Salze in ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver und in Sauerstoff, welcher die anwesenden organischen Stoffe oxydiert. Die Zersetzung erfolgt in manchen Fällen in Lösungen und auch in der festen Phase. Je nach der Zusammensetzung der verwendeten organischen Substanzen ergeben die Chromate oder Bichromate auch grüne Lösungen von dreiwertigen Chromsalzen; meist fällt aber ein dunkelbrauner Niederschlag von komplizierter und veränderlicher Zusammensetzung aus. Mit Methyl- und Äthyl-Alkohol ergeben die chromsauren Salze einen grau-grünlichen Niederschlag von $Cr(OH)_3$; gibt man Essigsäure dazu, so färbt sich die Lösung grünviolett. Mit Glyzerin erhalten wir eine smaragdgrüne Lösung, und Glyzerin dickt ein. Für Demonstrationszwecke eignet sich besonders Äthylenglykol, in dem ein wenig Ammoniumbichromat aufgelöst wird. Im Dunkeln ist die Lösung beständig, im Lichte wird sie sehr schnell smaragdgrün. Alkohol in wäßriger Lösung verwandelt sich in Aldehyd, Essigäther und scheinbar auch in geringer Menge in Buttersäure. Ameisensäure, Oxalsäure, Hydrazin erleiden auch eine mehr oder weniger lebhafte Zer-

setzung. Auch Ammoniumnitrat und -nitrit sowie schweflige Säure zersetzen sich merklich. In manchen Fällen, z. B. bei Azeton, Ameisensäure, Oxalsäure, Glykol, NH_4NO_3, NH_4NO_2 wird auch Gas entwickelt (Suckow, Plotnikow, M. Schwarz, Eder, Schnauß, Kopp). Chininsulfat oder -chlorid, in einer neutralen Bichromatlösung aufgeschlämmt, verwandelt sich im Lichte in ein braunes Pulver. Die Reaktion findet auch dann statt, wenn man als Lichtfilter eine konzentrierte Chininsulfatlösung nimmt, d. h. daß das Bichromat bei dieser Versuchsanordnung die photoaktive Komponente ist (Plotnikow). Auch in angesäuerten Lösungen von CrO_3 wird es oxydiert (Goldberg, Luther und Forbes s. w. u.). (Über die Streifen der photochemischen Absorption s. S. 202.)

Technische Anwendungen.

Imprägniert man Papier mit Kaliumbichromat, so wird es lichtempfindlich; diese Entdeckung wurde von Ponton 1839 gemacht. Fox Talbot (1853) fand, daß ein Gemisch von Gelatine, Leim und Bichromat nach dem Belichten in Wasser unlöslich ist. Bringt man eine solche lichtempfindliche Gelatinechromatschicht auf eine Unterlage, z. B. Papier, Marmor, Metall, Glas, Porzellan, und kopiert darauf ein Lichtbild, so erhält man nach dem Auswaschen mit warmem Wasser ein Gelatinebildrelief, da an den unbelichteten Stellen die Gelatine gelöst wird. Man kann die entblößten Stellen durch Ätzung vertiefen und auf diese Weise auf Metall oder Stein ein Bildrelief erhalten, darauf Druckfarbe auftragen und dieses Klischee zur Reproduktion des Bildes verwenden. Man erzeugt nach diesem Prinzip Tiefdruckplatten für die Kupferdruckpresse (Heliogravüre, Photogravüre), Hochdruckklischees für die Buchdruckpresse (Zinkotypie, Kupfermessingklischees). Bearbeitet man die Gelatineschicht mit kaltem Wasser, so erhält man ein Quellrelief, das man mit Hilfe von Gips oder galvanisch abformen kann (Photogalvanographie).

Die belichteten Stellen bleiben trocken, und die unbelichteten nehmen Feuchtigkeit auf. Fette Druckerschwärze haftet nur an den belichteten Stellen (Lichtdruck). Man kann auch der Gelatine direkt Pigmentfarbe einverleiben. Dann erhält man nach dem Auswaschen ein Bild. Oder man kann das Bild mit Hilfe von Anilindämpfen entwickeln. Anilin bildet mit Chromsäure einen violettschwarzen Farbstoff. Aus diesem Grunde werden alle unbelichteten Stellen schwarz. Cartwright und Murrell haben eingehend die Photoaktivitätsänderung der Bichromatgelatine mit der NH_3- und $H^{\cdot}$-Konzentration studiert.

Statt Gelatine können wir auch Eiweiß, Fischleim, Dextrin, Gummi verwenden. Honig, Zucker, Dextrin und andere klebrige Substanzen verlieren ihre Klebrigkeit im Licht. Diese Eigenschaft kann zur Her-

stellung der Staubfiguren benutzt werden. Belichtet man z. B. Porzellan, das mit einem solchen lichtempfindlichen Chromatgemisch bedeckt ist, unter einem Negativ und bestäubt es mit Silber, Gold oder irgendeiner gepulverten Schmelzfarbe, so erhält man nach dem Einbrennen ein photographisches Emailbild (Photokeramik). Es gibt noch eine ganze Reihe verschiedener anderer technischer Verfahren, die auf dem Prinzip der Ausnutzung der Veränderung chemischer oder physikalischer Eigenschaften der organischen Chromatgemische beruhen. Poitevin (1855) war der erste, der den Gelatinelichtdruck ausgearbeitet hat.

Der innere Mechanismus der Zersetzung chromsaurer Salze.

Das Unlöslichwerden der Gelatine und ähnlicher Stoffe wird dadurch erklärt, daß die chromsauren Salze im Lichte ein unlösliches braunes Pulver abscheiden und die Körper oxydieren. Nach Eder soll die Zersetzung nach folgendem Schema vor sich gehen:

1. $K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + CrO_2 + O$,
2. $K_2CrO_4 + H_2O = CrO_2 + 2\ KOH + O$.

Das gelbbraune Chromdioxyd soll folgende Zusammensetzung haben: $Cr_2O_3 . CrO_3$ (verkürzt CrO_2), und muß als ein Chromichromat aufgefaßt werden. Diese Verbindung soll unbeständig sein und allmählich unter Sauerstoffverlust in das grüne Chromtrioxyd Cr_2O_3 übergehen. Die Kaliummonochromate sind etwa 4—20 mal weniger lichtempfindlich als die Bichromate. Lufttrockene Chromgelatinegemische sind lichtempfindlicher als feuchte; dies rührt daher, daß in der Gelatine immer genügend Feuchtigkeit vorhanden ist.

Der nach dem Schema frei werdende Sauerstoff wirkt auf die vorhandenen organischen Verbindungen oxydierend; Alkohol ergibt z. B. Aldehyd und Essigsäure, und sekundär bildet sich Essigäther. Es können auch anorganische Substanzen, z. B. phosphorige Säure u. a. oxydiert werden.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz geben folgendes Schema der Zersetzung an:

3. $K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + K_2O + 3\ O$,
4. $K_2Cr_2O_7 + K_2O = 2\ K_2CrO_4$,
5. $2\ K_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 2\ K_2O + 3\ O$,
6. $K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 = K_2CrO_4 + CrO_3 \cdot Cr_2O_3$.

Auch Sheppard und Mees haben sich mit dieser Frage beschäftigt. A. Benrath fand, daß die Reduktion direkt bis zu dem grünen Chromoxyd $Cr(OH)_3$ geht. H. Meyer hat die elektrische Leitfähigkeit der Chromgelatine im Dunkeln und im Licht gemessen und eine Veränderung festgestellt; seine Versuche erlauben aber keine näheren

Schlüsse auf den Mechanismus dieser Prozesse. Luther und Forbes (1909) haben den Mechanismus der Reaktion zwischen CrO_3 und Chininsulfat in saurer Lösung näher studiert.

Schon im Jahre 1900 hat Goldberg gefunden, daß der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion sehr klein, nämlich gleich 1,04 ist, und daß die photochemisch wirksame Komponente die Chromsäure ist. Chemisch wirksame Strahlen sind die blauen $\lambda = 436$, die violetten $\lambda = 405$ und die ultravioletten $\lambda = 366$ mμ. Luther und Forbes haben diese Ergebnisse von Goldberg nicht bestätigt gefunden und behaupten, daß die photochemisch aktive Komponente bei dieser Reaktion das Chininsulfat und nicht die Chromsäure ist. Chromsäure wirkt also als Lichtfilter, welcher die aktiven Strahlen absorbiert. Dieser Befund ist aber zu bezweifeln, weil, wie schon oben erwähnt wurde, eine Reihe von organischen Stoffen durch Chromsäure und ihre Salze oxydiert wird, und dabei nur das Chromsalz photochemisch aktiv ist. Es ist kein Grund vorhanden, daß Chininsulfat von dieser Regel eine Ausnahme machen soll. Vielmehr ist anzunehmen, daß das Chininsulfat auch photochemisch aktiv ist und seine aktiven Strahlen die violetten und die ultravioletten sind, die die Fluoreszenz erregen. Da aber auch die Dunkelreaktion bei diesem Prozeß eine meßbare Geschwindigkeit besitzt und der Mechanismus einer Lichtreaktion mit zwei aktiven Komponenten, deren photochemische Lichtabsorptionsstreifen sich noch übereinanderlagern, sehr schwierig zu untersuchen ist, so sind die widersprechenden Befunde eher auf die ungenügende Versuchstechnik zurückzuführen. Plotnikow (1917) hat für die photochemische Oxydation von Alkohol durch chromsaure Ammoniumsalze folgendes Schema angegeben:

I.

$$\begin{cases} 2(NH_4)_2CrO_4 + 3C_2H_5OH = 4NH_3 + 2H_2O + 2Cr(OH)_3 + 3C_2H_4O, & (7) \\ 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2(CrO_4)_3 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O\,. & (8) \end{cases}$$

II.

$$\begin{cases} (NH_4)_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH = 2NH_3 + 2Cr(OH)_3 + 3C_2H_4O + H_2O\,, & (9) \\ 2NH_4OH + (NH_4)_2Cr_2O_7 = 2(NH_4)_2CrO_4 + H_2O\,, & (10) \\ 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2(CrO_4)_3 + 6\,NH_4OH\,, & (11) \\ 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2(Cr_2O_7)_3 + 6\,NH_4OH. & (12) \end{cases}$$

Diese Schemata beruhen auf der Annahme, daß eine Reduktion des sechswertigen Chroms zu dem dreiwertigen stattfindet; aber es ist nicht ausgeschlossen, daß in manchen Fällen und unter gewissen Umständen sich auch eine Reduktion zu dem zwei- oder vierwertigen Chrom vollzieht.

Dann erhalten wir noch eine Reihe von Chromichromaten anderer Zusammensetzung. Nach den angegebenen Schemata müssen zweierlei Chromichromate sich bilden: $Cr_2(CrO_4)_3$ (oder verkürzt Cr_5O_{12}) und $Cr_2(Cr_2O_7)_3$ (oder verkürzt Cr_8O_{21}). Sie können gleichzeitig, in verschiedenen Verhältnissen zueinander, auftreten, mit der Zeit veränderlich sein und sich allmählich zersetzen. Alle diese theoretischen Betrachtungen führen uns zu dem Schluß, daß die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung dieser Chromichromate eine sehr schwierige Aufgabe ist. Die Tatsachen bestätigen dies auch. Alle Forscher, wie Lumière, Seyewetz, Eder und andere, die sich damit beschäftigt haben, klagen über die Schwierigkeiten, die sie bei den Analysen zu überwinden hatten. Für die Lösung verschiedener rein photochemischer und auch praktischer Probleme ist die genaue Kenntnis der Zusammensetzung des sich bildenden Niederschlags meist ohne Belang. Viel wichtiger ist die Bestimmung der sich bildenden Oxydationsprodukte der zugesetzten organischen Stoffe. Die photochemische Oxydation geht meist sehr glatt vor sich, und eine große Menge von Stoffen läßt sich auf diese Weise durch das Licht oxydieren; man kann daher eine allgemeine Methode der organischen Photooxydation bei niederen Temperaturen ausarbeiten. Durch Kombination verschiedener Körper miteinander kann man auch verschiedene Photosynthesen bewirken.

Es sei noch auf eine Tatsache aufmerksam gemacht. Die Schemata 7 und 8 fordern, daß bei der Zersetzung von Ammoniumchromat sich in großen Mengen freies Ammoniak bildet. Dies trifft auch in der Tat zu. Stellt man eine Alkohol-Ammoniumchromatlösung ins Licht, so entwickelt sich schon nach kurzer Belichtung eine große Menge von Ammoniak, das direkt durch seinen Geruch wahrnehmbar ist. Diese Tatsache kann auch für die organischen Synthesen wichtig und nützlich sein.

Eine mehrmonatige Belichtung der wäßrigen Lösungen von Chromaten und Bichromaten von K und NH_4 mit Sonnenstrahlen ergab keine Veränderung der Lösung. Ähnliches haben auch Howard, Mathews und L. Dewey bei Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte konstatiert.

Oxydation organischer Verbindungen.

Vom Verfasser und seinen Mitarbeitern wurden in einem Sonnenrotationsapparat [1]), der gleichzeitig 60 Reaktionsgemische zu belichten gestattet, eine große Reihe von verschiedenen organischen

[1]) Plotnikow, Photoch. Versuchstechnik, 2. Aufl. (1928); Abderhald. Handb. Heft 323 (1930).

Körpern auf ihre Oxydationsfähigkeit im Licht, in Gegenwart von neutralem Bichromat geprüft. Die Resultate sind hier tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 78.

Stoff	Belichtungszeit	Reaktionsprodukte
Wasserstoff in wäss. Lösung	3 Monate	Geringe Trübung; geringe Oxyd. zu H_2O.
Methan, Leuchtgas	3 „	Ähnlich, stärkere Trübung.
Kohle (Merck), rein und mit Zusatz von Mn-, Co-, Cu-, Fe-, UO_2-Salzen als Katalysatoren	3 „	Keine Bildung irgendwelcher organischer Verbindungen konstatiert.
Kolloid. Kohle nach Hoffmann	3 „	Voluminöser Niederschlag, unbekannte Prod., schnelle Reaktion.
Methylalkohol	Einige Tage	Grünes $Cr(OH)_3$ und Formaldehyd und keine Spuren von Ameisensäure.
Äthylalkohol	„	Aldehyd, braunes Chromichromat; mit Amm. bichr. noch NH_3.
n-Propylalkohol	2 Monate	Aldehyd und Propionsäure (Spuren).
Isopropylalkohol	1 Monat	Azeton, Essigsäure, Ameisensäure.
Azeton	2 Monate	Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd. Spuren.
Äthylenglykol	1 Stunde	Glykolald., Glyoxal u. entspr. Säuren, Lösung dunkelgrün.
Glyzerin	4 Tage	Glyzerins., Glyzerinald., Dioxyazeton, Lösung dunkelgrün.
Benzol rein und mit Zusatz von $FeCl_3$ als Kat.	3 Monate	Spuren von Phenol, Oxalsäure; Glykol u. grüngelbe Masse bei $FeCl_3$-Zus.
Phenol	10 Tage	Chinon, Brenzkatechin, Hydrochinon, braune Gummimassen, ölige Substanz
Toluol	4 Monate	Tolubalsam, weiche gelbe Massen von angenehmem Geruch.
Tetralin	4 „	Homophthalsäure wenig, kondens. Produkte.
o-Xylol	4 „	o-Toluylaldehyd- u. -säure in geringen Mengen.
m-Toluol	3 „	m-Toluylaldehyd und -säure in geringen Mengen, ölige Flüssigkeit.
p-Toluol	4 „	Wenig Ameisensäure und Xylenol.
Hydrochinon	3 „	CO_2, Chinhydron, Phthalsäure, Harzmasse klebrig.
Resorcin	3 „	Phloroglucin, Spuren Pyrogallol, grüngelb fluoreszierende Flüssigkeit.
Brenzkatechin	3 „	Chinon, Oxyhydrochinon, Chinonbrenzkatechin.
Mesythylen	$1^1/_2$ „	»Terpenartige Flüssigkeit«, Aldehyd, Harz.

Stoff	Belichtungs-zeit	Reaktionsprodukte
o-Kresol	3 „	CO_2, Benzoes., Oxals., Gummimassen, $Cr(OH)_3$.
Anilin	$1^1/_2$ „	Anilinschwarz, wenig Chinon.
Pseudokumol	$1^1/_2$ „	Aldehyd, Harze.
p-Amidophenol	$1^1/_2$ „	Chinon, NH_3.
Dioxyanthrachinon	$1^1/_2$ „	Chinon, CO_2.
Triphenylmethan	$1^1/_2$ „	Keine Veränderungen.
Isopulegol	1 Monat	Isopulegon 1%.
n-Oktanol rein und $UO_2(NO_3)_2$ als Katalysator	$1^1/_2$ „	Aldehyd 5% und andere Produkte.
Isosafrol	$1^1/_2$ „	Heliotropin 10% und Harze.
Dasselbe mit $UO_2(NO_3)_2$	$1^1/_2$ „	Heliotropin bis 50% und Harze.
Äthylen	Einige Tage	Starke Reaktion, noch unbekannte Produkte.
Azetylen	„	Starke Reaktion, noch unbek. Prod.
Isoeugenol	1 Monat	»Vanillin«, Harze, rötlich.
Naphthalin	10 Monate	Keine Veränderungen.
α-Naphthol	10 „	Ebenfalls.
Kresylblau 2 BS	5 Minuten	Bildet rot fluoreszierenden Farbstoff.
Nilblau	„	Ähnlich.
Äthylgrün	Einige Tage	Erleidet Veränderungen.
Zyanin	„ „	„ „
Naphthylenblau	„ „	„ „

Trypenblau, Indulin, Dahlia, Anilingrün, Malachitgrün, Naphtholgrün, Jodgrün, Nigrosin, Trypanrot, Erythrosin, Indigocarminblau, Gentiaviolett, Guineagrün, Brilliantsafranin, Aurantia, Safranin, Lithiumcarmin, Carmin, Rose bengale, Rhodamin B, Hoffmannsviolett, Methylviolett, Krystallviolett, Kresylechtviolett ergaben bei einmonatiger Belichtung keine merklichen Veränderungen.

Kinetik der Alkoholoxydation durch chromsaure Salze.

Über die photochemischen Absorptionsstreifen wurde schon auf S. 202 berichtet. Bei dieser Reaktion haben wir zwei Reaktionskomponenten: die chromsauren Salze, die als lichtempfindliche Komponenten auftreten, und Alkohol; daher gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Gleichung (s. S. 375):

$$+\frac{dx}{dt} = \frac{KJ}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right](b - x),$$

wo a die Chromatkonzentration und b die Alkoholkonzentration bedeuten.

Da Alkohol in großem Überschuß genommen wird, so kann seine Konzentration während des Versuches als konstant angenommen werden, und da die chromsauren Salze das Licht praktisch vollständig absorbieren, so erhält die Gleichung die vereinfachte Form:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KJb}{p}$$

oder

$$KJ = \frac{p}{b}\,\frac{(a - x_1) - (a - x_2)}{t_2 - t_1} = \frac{(x_2 - x_1)p}{b(t_2 - t_1)}$$

Der Reaktionsverlauf ist linear, was die Versuche auch bestätigen. Die Versuche von J. Plotnikow wurden im monochromatischen blauen Licht (436 mμ) und in dem Lichtthermostaten I ausgeführt; das Reaktionsgefäß war rechtwinklig. Der Niederschlag wurde vor dem Titrieren abfiltriert. Die Titration erfolgte mit KJ und $Na_2S_2O_3$.

Die Tabelle 79 bestätigt den linearen Verlauf der Reaktion, denn die Konstanten, die nach der linearen Formel berechnet worden sind, ergeben eine gute Konstanz. Die Oxydation wurde mit Ammoniumbichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ wie auch mit Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$ in neutralen Lösungen ausgeführt; der Temperaturkoeffizient war für das erste Salz 1,00 und für das zweite 1,02. Diese Reaktion zeigt somit vom photochemischen Standpunkte aus ein vollständig normales Verhalten. Im Dunkeln findet sie nicht statt.

Es sei hier noch auf ein Versuchsergebnis aufmerksam gemacht. Die Tabellen 79—83 und die Kurven der Fig. 208—210 geben die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lichtabsorptionskonstante mit der Alkoholkonzentration wieder. Es ist $K' = JKb/p$. Die Lichtabsorption ergibt uns Maxima, die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft aber ungestört linear. Die Biegung der Kurve bei geringer Alkoholkonzentration ist wohl auf die verzögernde Wirkung des Wassers zurückzuführen. Mit absolutem Alkohol konnten wegen der zu geringen Löslichkeit der Bichromatsalze die Versuche nicht angestellt werden.

Tabelle 79.

Alkohol 87%, $T = 20^0$ C. Blaues monochromatisches Licht $\lambda = 436$ mμ
Salz $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

t (Stund.)	a-Bichromatkonz. millinormal	100 K'
0	8,58	—
2,0	7,87	35
3,5	7,28	37
5,33	6,63	36
8,0	5,72	36
10,5	4,81	36
		Mittel 36

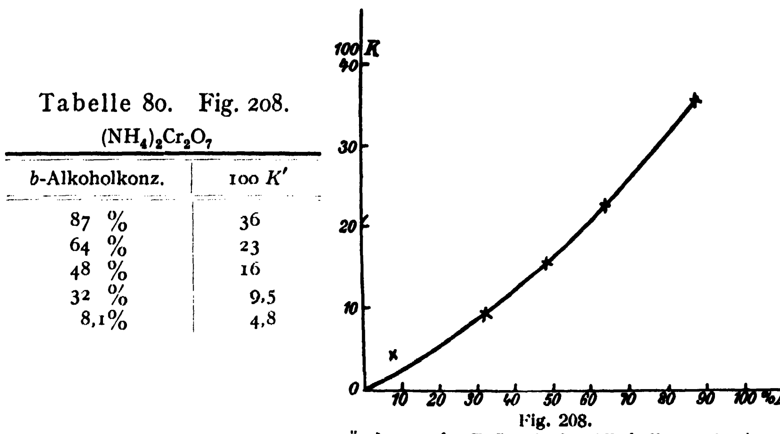


Tabelle 80. Fig. 208.

$(NH_4)_2Cr_2O_7$

b-Alkoholkonz.	100 K'
87 %	36
64 %	23
48 %	16
32 %	9,5
8,1%	4,8

Fig. 208.
Änderung der R.G. mit der Alkoholkonzentration.

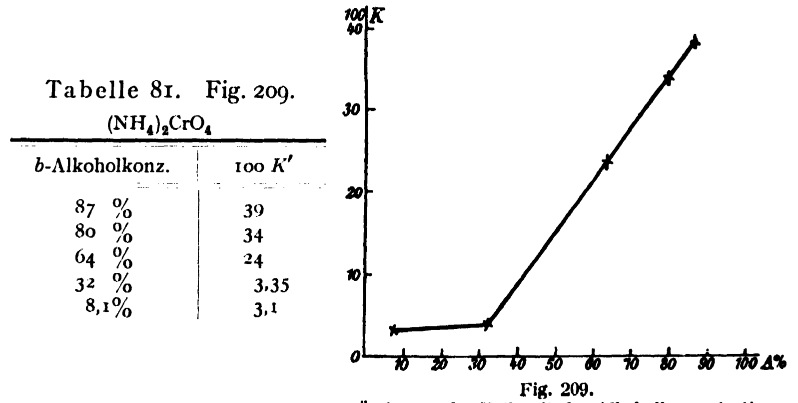


Tabelle 81. Fig. 209.

$(NH_4)_2CrO_4$

b-Alkoholkonz.	100 K'
87 %	39
80 %	34
64 %	24
32 %	3,35
8,1%	3,1

Fig. 209.
Änderung der R.G. mit der Alkoholkonzentration.

Tabelle 82. Fig. 210.

$(NH_4)_2Cr_2O_7$.

b	Molare Lichtabsorptionskonstante i für $\lambda = 436 m\mu$
95%	1138
48%	1147
32%	1122
0% rein. Wasser	1044

Tabelle 83. Fig. 210.

$(NH_4)_2CrO_4$.

b	Molare Lichtabsorptionskonstante i für $\lambda = 436 m\mu$
95%	534
48%	626
23%	685
0% rein. Wasser	662

Für $(NH_4)_4Cr_2O_7$ ist das Beersche Gesetz in wässrigen Lösungen einigermaßen gültig, für $(NH_4)_2CrO_4$ dagegen viel weniger.

S. dar. Plotnikow, Versuchstechnik S. 417 (1928).

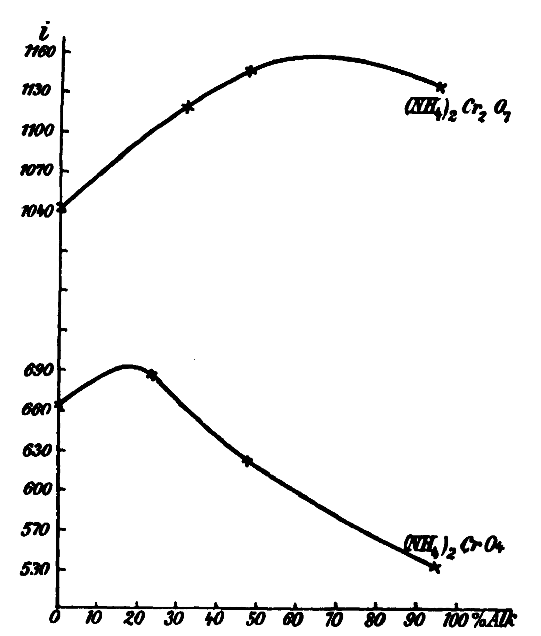


Fig. 210. Lichtabsorptionsänderung mit der Alkoholkonzentration.

Das könnte als ein Widerspruch gegen das Grotthussche Gesetz angesehen werden, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der absorbierten Lichtmenge sich verändern muß. Diese interessante Erscheinung können wir auf die einfache Weise erklären, daß bei diesen Körpern der Streifen der photochemischen Absorption noch durch einen Streifen der thermischen Absorption überdeckt und dieser durch das Lösungsmittel (Alkohol + Wasser) beeinflußt wird; der Streifen der photochemischen Absorption bleibt aber unverändert, und dementsprechend bleibt die photochemische Wirkung unbeeinflußt.

Die Konstante K als Funktion der Chromsalzkonzentration strebt in beiden Fällen einem Grenzwerte zu (Fig. 211 und 212). Da das sich ausscheidende Chromochromisalz auch die blauen Strahlen absorbiert, d. h. die aktiven Strahlen von der Teilnahme an dem Reaktionsvorgang teilweise abhält, so wird der Grenzwert nicht so schnell erreicht, wie es der Fall wäre, wenn sich kein thermisches Absorbens oder, photochemisch ausgedrückt, kein innerer Lichtfilter während des Reaktionsverlaufs bildete.

Bowen und Bunn, sowie Bowen und Jarnold haben ebenfalls die Oxydation der Alkohole durch Chromate untersucht, aber in saurer, alkalischer und neutraler Lösung, wodurch der Vorgang kompliziert

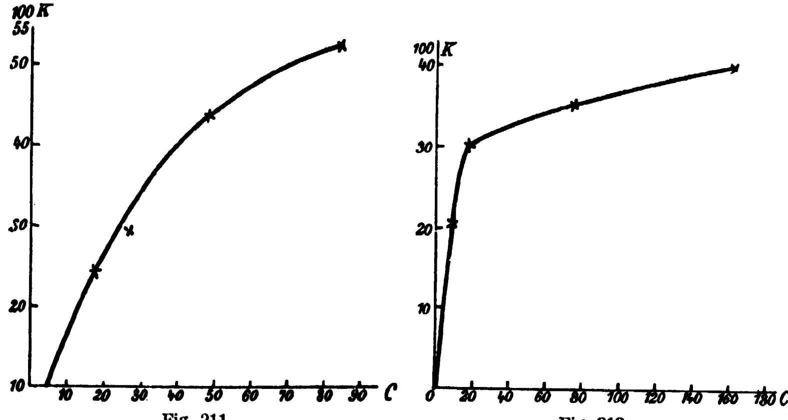


Fig. 211.
Einfluß der Chromatkonzentration auf die R.G.

Fig. 212.
Einfluß der Bichromatkonzentration auf die R.G.

wird, weil in der sauren Lösung eine starke Dunkelreaktion entsteht. Sie wurde zwar nach dem Plotnikowschen Additionsgesetze abgezogen; aber dies verhindert nicht die Entstehung unkontrollierbarer katalytischer Einflüsse. Eine befremdend wirkende Schlußfolgerung wurde in der Arbeit gezogen, nämlich, daß neutrales Ammonium- oder Kaliumchromat »nicht« lichtempfindlich ist. Die Quantenausbeute ist von der Konzentration unabhängig. Riesenfeld und Hecht haben die Oxydation von Äthylenglykol untersucht und die verzögernde Wirkung des Wassers festgestellt. Morton hat die Äthylalkoholoxydation untersucht; Bowen und Chatwin haben die Untersuchung fortgesetzt und in vielen Punkten andere Ergebnisse erhalten. Die Quantenausbeute ist von der H-Ionen Konzentration abhängig, von der Wellenlänge unabhängig. Über die Kinetik der Oxydationen der organischen Säuren liegen umfangreiche Untersuchungen von Dhar und Mitarbeitern vor. Ch. Winther fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Oxydationen sehr gering ist.

Chromo- und Chromiverbindungen.

Die zweiwertigen Chromoverbindungen sind blau gefärbt und sehr unbeständig; sie gehen in die violetten dreiwertigen Chromiverbindungen über. Über die photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen ist uns fast nichts bekannt. Es findet sich eine Angabe in der Literatur, daß Rhodanchrom $Cr(CNS)_2$ und Kaliumchromsulfozyanat in wäßrigen Lösungen lichtempfindlich sind (Speransky). Chrom gibt zahlreiche Komplexverbindungen. So existiert z. B. Chromchlorid $CrCl_3$ in zwei Formen, einer grünen und einer violetten. Dem grünen Komplex schreibt man die Formel zu:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl + 2\,H_2O$$

und dem violetten folgende:

$$[Cr(H_2O)_6]\,Cl_3.$$

Demzufolge ergibt der violette drei Cl-Ionen und der grüne nur eins. Zwischen beiden Komplexen besteht ein Gleichgewicht, das durch die Temperatur verschoben wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Licht auch einen Einfluß auf diese Verbindungen oder auf die zahlreichen anderen Chromkomplexe ausübt.

In der Literatur findet man nur eine Angabe von B. Kuriloff darüber. Er behauptet, daß der Übergang der grünen Modifikation in die violette durch das Licht gefördert wird. Das Chromylchlorid CrO_2Cl_2 zersetzt sich im Dampfzustand von 420 mμ abwärts in Cl_2 und einen festen Körper, scheinbar CrO_2 (Kantzer). Die Lichtabsorption beginnt schon von 600 mμ an in Form von diffusen Absorptionsstreifen (Kronig, Schaafsma und Peerlkamp).

Oxydation von Chinin durch Chromsäure und Sauerstoff.

Es ist anzunehmen, daß bei der Oxydation des Chinins durch CrO_3 in saurer Lösung die beiden Komponenten photochemisch aktiv sind; dabei findet die Reaktion auch im Dunkeln statt. Manche der aktiven Strahlen, z. B. die violetten und ultravioletten, werden von beiden Komponenten absorbiert; demzufolge verteilt sich das chemisch wirksame Licht dieser Wellenlängen zwischen den beiden Komponenten; es ist nicht ausgeschlossen, daß die beiden Streifen der photochemischen Absorption, die dem Chinin und dem Chrom angehören, noch durch thermische Absorption teilweise überdeckt werden. Bei der Aufstellung der kinetischen Gleichungen sind die Lichtabsorptionsverteilung, die katalytischen und desaktivierenden Wirkungen allerlei Art zu berücksichtigen. Aus dem Gesagten geht hervor, wie kompliziert die Reaktion ist; da die Lichtabsorption mittelstark ist, so wird es kaum möglich sein, eine integrable Differentialgleichung dafür aufzustellen. Begreiflicherweise haben daher Forscher, die nicht alle Faktoren berücksichtigt haben, keine Übereinstimmung in den Versuchsergebnissen erhalten. So nimmt z. B. Goldberg an, daß nur die Chromsäure, und Luther und Forbes, daß nur das Chinin lichtempfindlich sei.

Obgleich die beiden letzten Forscher eine bedeutend verbesserte Versuchsanordnung anwandten und auch von dem Additionsprinzip von Plotnikow Gebrauch machten, konnten sie doch aus den eben erwähnten Gründen keine vollständige Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Theorie erzielen.

Nach Berechnungen von Bodenstein, der nur die eine Kompo-

nente, nämlich das Chinin in Betracht zieht, soll auf ein Lichtquant je ein Molekül zersetzt werden. Seine Berechnungen wurden nach den Versuchen von Luther und Forbes ausgeführt. Plotnikow (1917) hat gezeigt, daß die Oxydation des Chininsulfats ohne Säure auch dann vor sich geht, wenn eine angesäuerte Chininsulfatlösung als Lichtfilter benutzt wird, d. h., daß das Bichromat hier auch photoaktiv ist, was nach den zahlreichen oben angegebenen Versuchen selbstverständlich ist.

Von Interesse wäre es, die Oxydation des Chinins durch Chromatsalze, $K_2Cr_2O_7$ oder K_2CrO_4, in neutralen Lösungen zu untersuchen. Vermutlich werden sich hier einfachere Beziehungen ergeben und die rein photochemischen Eigenschaften der beiden Komponenten deutlicher zutage treten.

Die Wirkung der violetten Strahlen $\lambda = 405\ m\mu$ ist 4mal so groß wie die der ultravioletten $\lambda = 366\ m\mu$, obgleich die Absorption der letzteren 100mal größer ist als die der violetten. Das bedeutet, daß wir uns hier schon am Ende des Streifens der photochemischen Absorption befinden, und daß dieser von der thermischen Absorption stark überdeckt wird. Mit Vergrößerung der Konzentration wird nur die Absorption der schwach absorbierten violetten Strahlen verändert, und deshalb wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit nur so lange wachsen, bis eine vollständige Absorption eintritt.

Es hat sich weiter das interessante Resultat ergeben, daß die Summe der Wirkungen der einzelnen Strahlen der Gesamtwirkung gleich ist. (Vgl. S. 290).

G. S. Forbes hat mit seinen Mitarbeitern bei zahlreichen Untersuchungen der Reaktion stets andere Ergebnisse erhalten, was auf die Kompliziertheit der Reaktion hinweist. Auch andere Chininderivate, wie Hydrochinin, Chinicin, Chinasäure, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Hydrocuprein, Eucupin, Vuzin, Optochin usw. lassen sich oxydieren. Die Angriffstelle der Photooxydation liegt bei der OH-Gruppe der Chininmolekel:

```
                                          CH
                                        / | \
                                    H2C CH2 CH— CH:CH2
                                     |   |   |
                 CH  C—CH(OH)—CH  CH2 CH2
                /  \/ \\                \ | /
      H3CO·C    C    CH                  N
            |    |    |
           HC    C    CH
             \\ / \  //
              CH   N
```

Ausführliche kinetische Untersuchungen im Dunkeln und im Lichte sind auch von Dhar, Mukerji und Bhattacharya ausgeführt worden.

Die Oxydation des Chinins durch Sauerstoff, die Weigert untersucht hat, zeigte eine Reihe merkwürdiger Tatsachen. Erstens hat sich ergeben, daß Chinin, in schwachen Konzentrationen angewandt, nach dem Quadrate seiner Konzentration reagiert. Also muß eigentlich eine Polymerisation stattfinden. Zweitens ergab sich, daß der Sauerstoff umgekehrt proportional seiner Konzentration reagiert (eine genaue Proportionalität ergab sich dabei nicht). Bei diesem Prozesse bilden sich peroxydartige Körper. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Körper die von Chinin absorbierten aktiven Strahlen sehr stark absorbieren und demzufolge als innere Lichtfilter dienen. Ist das der Fall, dann ist die verzögernde Wirkung des Sauerstoffs aufgeklärt. Jedenfalls ist der Mechanismus der verschiedenen Chininoxydationen sehr kompliziert, und voreilige theoretische Spekulationen sind weniger als alles andere imstande, das Problem richtig zu beleuchten.

Salze der Chromsäure.

Allgemeines.
J. Eder, Jour. prakt. Ch. **14**, 294 (1879); Wien. Ak. **92** (1775).
E. Kopp, Chem. Zentralbl. **10**, 383 (1865).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881).
Schnauss, Arch. Pharm. **2**, 41.
Suckow, Die chemische Lichtwirkung, Darmstadt (1832).
Vauquelin, Ann. Chim. **25**, 21 (1798); **70**, 70 (1809).

Technische Anwendungen.
H. Cartwright und H. Murrell, Nature **132**, 603 (1933).
Poitevin, C. R. **42**, 20 (1856); **52**, 95 (1862); **62**, 95 (1866).
Ponton, Edinb. new phil. Jour. 169 (1839).
Fox Talbot, C. R. **36**, 780 (1853); Dingl. polyt. Jour. **128**, 296 (1853).

Innerer Mechanismus der Zersetzung.
Eder, Wien. Ak. **92** (1885); Reaktion der Chromsäure, Wien (1878).
E. Goldberg, Zeit. Phys. Ch. **41**, 1 (1901); Zeit. wiss. Phot. **4**, 95 (1906).
H. Mathews und L. Dewey, Jour. phys. Ch. **17**, 217 (1913).
A. und L. Lumière und Seyewetz, Zeit. wiss. Phot. **3**, 297 (1905).
J. Plotnikow, Zeit. wiss. Phot. **19**, 40 (1919).

Oxydation organischer Verbindungen.
J. Plotnikow, Chem. Ztg. **52**, 669 (1928) (mit zahlreicher Literaturzusammenstellung über diese Frage).

Kinetik der Oxydation durch Chromsalze.
Bhattacharya und Dhar, Zeit. anorgan. Ch. **169**, 381 (1928).
Bowen und Mitarb., Jour. chem. Soc. 1648 (1921); 2353 (1927); 208 (1932).
Morton, Jour. phys. Ch. **23**, 1135 (1929).
J. Plotnikow, Zeit. wiss. Phot. **19**, 40 (1919).
Riesenfeld und Hecht, Zeit. wiss. Phot. **26**, 369 (1929).
Ch. Winther, Zeit. phys. Ch. **174**, 41 (1935).

Chromo- und Chromi-Verbindungen.
Kantzer, C. R. **196**, 1882 (1933).
Kronig, Schaafsma und Peerlkamp, Zeit. phys. Ch. **22**, 323 (1933).
B. Kuriloff, Kolloid. Zeit. **14**, 171 (1914).
A. Speransky, Eders Jahrb. 377 (1898).
Chininoxydation.
N. Dhar und Mitarb., Jour. chem. Soc. **111**, 707 (1907); **123**, 1856 (1923); Zeit. anorg. Chem. **176**, 377 (1928).
G. S. Forbes und Mitarb., Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 568, 2407 (1933); **45**, 1891 (1923).
Goldberg, Zeit. phys. Ch. **41**, 1 (1901); Zeit. wiss. Phot. **4**, 56, 95 (1906).
Luther und Forbes, Jour. Amer. Ch. Soc. **31**, 770 (1909).
Mukerji und Dhar, Jour. phys. Ch. **33**, 845 (1929).
J. Plotnikow, Zeit. wiss. Phot. **19**, 40 (1919).
F. Weigert und Saveanu, Nernst-Festschrift 464 (1912).

Molybdän.

Daniel Jäger hat im Jahre 1800 beobachtet, daß ein Kattunstreifen, der mit einer Lösung von molybdänsaurem Kali und Zinnsalz befeuchtet wurde, im Licht blau wird. Phipson fand, daß Molybdänsäure, die mit H_2SO_4 angesäuert wird, sich im Licht bläut und im Finstern wieder entfärbt. Sueck prüfte die Lichtempfindlichkeit von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäurelösung und fand, daß sie sehr gering ist. Eder fand, daß die Zersetzung der Molybdänverbindungen nur bei Gegenwart von organischen Stoffen stattfindet. Das bestätigt auch Liesegang. Er gibt dabei noch an, daß Ammoniummolybdat mit Zitronensäure, auf Papier aufgetragen, dieses lichtempfindlich macht. Im Dunkeln verschwindet das Lichtbild, in Wasser löst es sich auf. Pechard fand, daß auch Oxal-molybdänsäure in feuchtem Zustand im Licht blau wird. Mit ihrer Hilfe kann man auch auf Papier Lichtbilder herstellen.

Niewenglowsky bestätigte die früheren Angaben und fand, daß das molybdänsaure Ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ auf Gelatinepapier ein blaues Bild ergibt, daß die Säure H_2MoO_4 mit Weinsäure und daß MoO_3 mit organischen Substanzen im Licht grün werden. Thorne-Baker und Perth geben an, daß die Lösung des Metalls Mo in Königwasser, auf Gelatinepapier gebracht, im Licht nachdunkelt. Nach dem Exponieren kann das Lichtbild durch Essigsäure fixiert und durch $AuCl_3$, $FeSO_4$, Co-Salze und Tannin getont werden. Collenberg hat eine stabile hellgelbe Verbindung von der Zusammensetzung

$$K_4Mo(CN)_8$$

hergestellt, die in wäßrigen, sauren und besonders in alkalischen Lösungen im Licht ihre Farbe allmählich von rotbraun über dunkelbraun und grünlichbraun bis dunkelblau verändert. Es erfolgt eine allmähliche Zersetzung nach der Gleichung:

$$K_4Mo(CN)_8 + nOH' + \text{Licht} = K_4Mo(OH)_n\,(CN)_{8-n} + nCN'$$

Die letzte Stufe ist n = 4, bei der sich ein stabiles Produkt $K_4Mo(OH)_4(CN)_4 \cdot 6\,aq$ bildet. Es wurde auch ein weniger stabiles Produkt: $K_4Mo(OH)_3(CN)_5 \cdot 3\,aq$ (rotviolett) und noch ein gelbes mit kleinerem Wassergehalt hergestellt. Nach Skets wird molybdänsaures Natrium mit Ameisensäure und Formaldehyd im Licht blau. A. Benrath hat gefunden, daß die wäßrige Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat in Methyl-Äthylalkohol sich im Licht blau färbt und einen rotbraunen Niederschlag ausscheidet. Dieser kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Beim Glühen wird er unter Verlust von Wasser und NH_3 schwarz. Bei längerem Liegen an der Luft wird er weiß. Benrath nimmt an, daß hier ein Ammoniumsalz der komplexen Säure $H_2MoO_4 \cdot 4\,MoO(OH)_3$ vorliegt.

Das mit NH_3 gesättigte Ammoniummolybdat erleidet mit Alkohol keine merkliche Veränderung. Kolloidale Molybdänsäure, Molybdäntrioxyd und Molybdänsäuredihydrat werden im Lichte reduziert und färben sich blau.

A. Benrath, Zeitschr. f. wiss. Phot. XVI. S. 253 (1917); Ber. d. niederrh. Ges. f. Nat. u. Heilk. (1914).
O. Collenberg, Zeit. anorg. Chem. **136**, 245 (1924).
Eder, Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **92** (1885).
Daniel Jäger, Anzeigen der Kurfürstlichen ökonomischen Gesellschaft zu Leipzig von der Michaelismesse (1800); auch Scherer, allgemein. Journ. d. Chem. VIII, 14 (1802).
Liesegang, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 50 (1894); Phot. Arch. S. 194 u. 209 (1893).
Niewenglowsky, Eders Jahrb. d. Phot. S. 377 (1898).
Pechard, Bull. Assoc. Belge de Photogr. S. 614 (1889); Phot. Nachr. S. 162 (1889).
Perth, Britt. Jour. of Phot. S. 451 (1903).
Phipson, Jahresber. d. Chem. 101 (1863).
D. Skets, Jour. chim. phys. **29**, 479 (1932).
Sueck, Zeitschr. analyt. Chem. **15**, 290 (1876).
Thorne-Baker, Eders Jahrb. d. Phot. S. 468 (1902).

Wolfram.

Liesegang fand (1865), daß das Natriumwolframat, mit HCl angesäuert und auf Papier aufgetragen, lichtempfindlich ist und sich blau färbt. Bei Abwesenheit organischer Substanzen ist das Salz lichtbeständig. Mit Zitronensäure vermischt, wird es hellblau; man kann mit dieser Mischung auf Papier Lichtbilder herstellen und sie mit $AgNO_3$ braun tonen (vgl. auch Schoen und Villani). Collenberg hat eine hellgelbe stabile Verbindung von der Zusammensetzung $K_4W(CN)_8$ hergestellt, die besonders in alkalischen Lösungen und im Lichte sich sukzessiv nach der Gleichung:

$$K_4W(CN)_8 + nOH' + \text{Licht} = K_4W(OH)_n\,(CN)_{8-n} + nCN'$$

bis zur stabilen dunkelblauen Verbindung $K_4W(OH)_4(CN)_4$ zersetzt. Auch eine ziemlich stabile braungelbe Substanz $K_4W(OH)_3(CN)_5$ wurde hergestellt.

Das Natriumwolframat, mit Rhodanammonium und Gummiarabikum vermischt, wird im Licht unlöslich. Auch das metawolframsaure Natrium $Na_2W_4O_{13} \cdot H_2O$ bläut sich auf Papier oder Baumwollenzeug im Licht; mit organischen Stoffen ergibt es grünliche Lichtbilder (Niewenglowsky). A. Benrath bestätigte die oben angegebenen Beobachtungen und behauptete, daß die aufgeschlämmte Wolframsäure im Lichte ein blaues Oxyd ausscheidet. A. Wassiljewa fand, daß die aus Natriumwolframat durch Ansäuren mit HCl gewonnene kolloidale Wolframsäure lichtempfindlich ist und blau wird. Beim Stehen im Dunkeln verliert sie ihre Lichtempfindlichkeit, indem sie in eine andere lichtbeständige Form übergeht. Der Übergang verläuft nach der ersten Ordnung. Durch Erwärmen wird die Säure wieder lichtempfindlich. Der Prozeß ist aber nicht umkehrbar. Die Existenz der beiden kolloidalen Formen konnte durch die Verschiedenheit ihrer Absorptionsspektra nachgewiesen werden. Beim Erwärmen erhält man wieder die ursprüngliche Absorption. Die Lichtempfindlichkeit erscheint erst bei Gegenwart von organischen Stoffen; am geeignetsten ist Rohrzucker. Bei der Darstellung einiger Wolframverbindungen erhielt Rindl ein Nebenprodukt, welches im Sonnenlicht unter Farbänderung reduziert wird. Im Dunkeln wird es bei Berührung mit Luftsauerstoff regeneriert. Die Oxydation von Glykose und Formaldehyd haben Ghosh, Mukerji, Kappanna, Harden, Henley, Nandy in Gegenwart von Na_2WO_4 untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional und von der $H^{\cdot}$-Konzentration abhängig.

A. Benrath, Zeitschr. f. wiss. Phot. XVI, 253 (1917).
O. Collenberg, Zeit. anorg. Ch. **136**, 245 (1924).
Ghosh u. Mukerji, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 231 (1929).
Ghosh u. Nandy, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 975 (1929).
Harden und Henley, Bioch. Jour. **15**, 672 (1921).
Kappanna, Indian Jour. Ch. Soc. **5**, 387 (1928).
Mc. W. C. Lewis, Jour. chem. Soc. **101**, 2371 (1912).
Liesegang, Phot. Arch. 152 (1865), 180 (1893); Photoch. Studien. I. 11 (1894).
Niewenglowsky, Eders Jahrb. S. 26 (1895).
M. Rindl, Nature. **89**, 608 (1912).
Schoen, Revue de chim. industrielle, **4** Nr. 48. Dez. (1893); Bull. Soc. Ind. Mulhouse. **63**, 277 (1893).
A. Wassiljewa, Zeit. wiss. Phot. XII, 1 (1913).

Uran.

Die sogenannten Uranylverbindungen des zweiwertigen Kations $UO_2^{\cdot\cdot}$ sind sehr lichtempfindlich. Das normale Hydroxyd des sechs-

wertigen Urans $U(OH)_6$ besitzt zwar basische Eigenschaften, aber sie sind nicht stark entwickelt, und von den sechs Wertigkeiten können nur zwei für Säurereste verwertet werden. Es besteht somit in den Salzen das zweiwertige Kation $U(OH)_4^{••}$ oder sein Anhydrid $UO_2^{••}$, das kurz »Uranyl« genannt wird. Diese gelbgrünen, schön fluoreszierenden Uranylverbindungen sind ganz besonders lichtempfindlich und gehen im Licht in die vierwertigen Uranoverbindungen über, welche grün gefärbt sind. Die Reduktion erfolgt, ähnlich wie beim Chrom, in Gegenwart organischer Verbindungen. Diese erleiden dabei auch eine tief gehende Zersetzung. Die ganz reinen Uranylverbindungen von Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Glykol-, Milch-, China-, Oxal-, Wein-, Zitronen-Säure werden im Sonnenlichte reduziert. Es bildet sich zuerst ein violetter Niederschlag, der sich beim Waschen mit Wasser in UO_3 2 aq umwandelt. Die Salze von Benzoesäure und Salizylsäure haben sich als lichtbeständig erwiesen. Diese Reduktionen sind stets von einer Gasentwicklung begleitet (Courtois).

Bei der Oxydation organischer Verbindungen durch chromsaure Salze haben wir es mit einer ausgeprägten Erscheinung der reinen photochemischen Oxydation zu tun (s. w. u.), die für organische Photolysen und Synthesen mit Erfolg benutzt werden kann. In Gegenwart der Uranylsalze erhält die photochemische Zersetzung einen ganz anderen Charakter. Sie stellt in ihrem Primärstadium einen rein photokatalytischen Vorgang dar. Durch die Gegenwart von Uranylsalz wird z. B. eine Reihe von organischen Säuren durch Abspaltung freier Kohlensäure CO_2 in Verbindungen mit einer kleineren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Molekel übergeführt. Das vorhandene Material ist noch zu mangelhaft, um irgendwelche allgemeinen Gesichtspunkte oder Regeln aufstellen zu können. Eine systematische Untersuchung in dieser Richtung und ein eingehendes Studium der photochemischen Eigenschaften des Uranatoms ist sehr notwendig. Es ist zu erwarten, daß die photochemischen Eigenschaften der Uranverbindungen eine bedeutende Verwertung sowohl in der photochemischen Technik als auch bei biologischen Untersuchungen erlangen werden. Aus dem vorhandenen dürftigen Material kann man schließen, daß der photochemische Temperaturkoeffizient des Uran-Atoms, ähnlich dem des Chroms, nahezu eins ist und in die erste Gruppe der Klassifikation hineingehört. Für die Uranylverbindungen liegt das Gebiet der chemisch wirksamen Strahlen im blauen und violetten Teil des Spektrums. Über die photochemischen Eigenschaften des 5- und 3-wertigen Urans ist uns nichts bekannt.

Uranylfluorid.

Das Doppelsalz ($UO_2F_2 \cdot 3KF$) wird in Gegenwart von Ameisen- oder Oxalsäure zu Uranfluorkalium ($UF_4 \cdot 2KF$) reduziert (Bolton).

Uranylchlorid UO_2Cl_2.

Die ätherische Lösung von Uranylchlorid UO_2Cl_2 scheidet im Licht ein grünliches Pulver aus (Gehlen). Orloff vermutet, daß es ein basisches Salz von der Zusammensetzung $UCl_4 \cdot UO_2 \cdot 13\,H_2O$ ist. In alkoholischer Lösung wird es zu Uranchlorür UCl_4 reduziert (Aloy). Benrath fand, daß bei diesen Zersetzungen das Wasser eine große Rolle spielt, indem es eine Hydrolyse hervorruft. In ganz trocknem Äther bildet sich aus UO_2Cl_2 ein grünlichgelber Niederschlag von UOCl. Dieses löst sich in Wasser und Alkohol anfangs grasgrün auf und geht allmählich in schwarzes Oxydul über. Beim Belichten der alkoholischen Lösung bilden sich verschiedene basische Salze.

Uranylbromid UO_2Br_2.

Imprägniert man Papier mit der UO_2Br_2-Lösung und trocknet es, so wird es lichtempfindlich. Nach dem Exponieren erhält man ein schwaches Bild von Uranosalz. Das Bild läßt sich durch $AgNO_3$ (an belichteten Stellen wird es schwarz) oder durch Ferrozyankalium (an den unbelichteten Stellen wird es rot) entwickeln (Liesegang, Thorne-Baker).

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$.

Die methyl-äthyl-alkoholischen Lösungen von $UO_2(NO_3)_2$ werden im Lichte zu $U(NO_3)_4$ reduziert (Becquerel, Chastaing, Oechsner de Coninck, Benrath). Auf Papier aufgetragen, bildet es im Licht ein Oxydul (Burnett, Niepce). Das entstandene Bild kann ähnlich dem Bromidsalz mit $AgNO_3$ und Kaliumferrozyanid entwickelt werden. Man kann diese Reaktion zur Herstellung von photographischen Kopien benutzen. A. Benrath fand, daß im trockenen Äther das Salz zu dem hellgrünen Pulver $UO(NO_3)_2$ reduziert wird, das weiter in basisches Salz und schließlich in schwarzes Oxydul übergeht.

Weigert hat eine Vergrößerung der N_2-Löslichkeit in Uranylnitratlösung bei Belichtung beobachtet. Wahrscheinlich bilden sich unter dem Einflusse des Lichtes Kerne, die den Stickstoff in sehr großer Konzentration auf ihrer Oberfläche adsorbieren. Beim Verdunkeln entweicht der N_2 wieder.

Uranyloxalat $UO_2C_2O_4$.

Dieses Salz ist von allen Uransalzen das empfindlichste. Gibt man zu Oxalsäure Uranyloxalat hinzu, so erfolgt eine lebhafte Zersetzung der Säure, und es bilden sich CO, CO_2 und Ameisensäure. Es ist zu vermuten, daß die Zersetzung anfangs folgendermaßen vor sich geht:

$$H_2C_2O_4 = H_2CO_2 + CO_2$$

und daß die sich bildende Ameisensäure ihrerseits in Wasser und CO zerfällt.

Das Salz selbst wird auch zersetzt; es bilden sich: Uranooxalat $U(C_2O_4)_2$, welches sich als schwerer Niederschlag ausscheidet, Ameisensäure, CO und CO_2 (Baur). Mit Wasser bildet es ein Hydrat $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Das Uranyloxalat erleidet beim langen Stehen eine Zersetzung, indem es einen rotbraunen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung ausscheidet.

Das Ammoniumdoppelsalz ist auch lichtempfindlich (Henry, Fay, Niepce St. V. u. Corvisart, Seekamp, Burnett, Dittrich, Monckhoven). Man kann natürlich denselben Effekt, nur in schwächerem Grade, erzielen, wenn man $UO_2(NO_3)_2$ mit Oxalsäure vermischt, wie es manche der eben erwähnten Forscher gezeigt haben. Bruner und Kozak bestimmten den photochemischen Temperaturkoeffizienten der Oxalsäurezersetzung in Gegenwart von Uranylsalz als Katalysator zu 1,00.

Uranylsilberchromat.

Das Doppelsalz Uranylsilberchromat $2\,Ag_2CrO_4 \cdot UO_2CrO_4$ ist nach Formanek lichtempfindlich. Dagegen konnte Szilard keine Lichtempfindlichkeit nachweisen.

Uranylsulfat UO_2SO_4.

Die alkoholische Lösung wird im Licht zu Oxydulsalz reduziert (Ebelman). A. Benrath gibt folgenden Reaktionsverlauf an:

Phase 1) $UO_2SO_4 + C_2H_5OH = UOSO_4 + C_2H_4O + H_2O$

„ 2) $UOSO_4 + 2\,H_2O = UO(OH)_2$ (hellgrün. Nied.) $+ H_2SO_4$

„ 3) $UOSO_4 + H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + H_2O$ (grasgrüne Lösung).

Schiller fand, daß die Ameisensäure in Gegenwart von Uranylsulfat sich nach folgendem Schema zersetzt:

$$UO_2SO_4 + HCOOH + H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Courtois fand, daß sich bei dieser Reaktion CO und CO_2 bilden, was sich jedoch nicht bestätigt hat.

Boll fand, daß die Linie 254 $m\mu$ auf diese Reaktion nicht einwirkt.

Nach Trümpler soll der Mechanismus des Zerfalls viel komplizierter sein.

Hatt bestätigte diesen Befund von Trümpler und fand noch, daß Zusatz von KCl, KJ, $FeCl_3$, Vanadiumsulfat und Vanadiumsäure auf die Reaktion verzögernd wirkt.

UO_2SO_4 mit Natriumhypophosphit bildet nur im Lichte einen grünen Niederschlag (Dienert und Villemaine).

Uranylazetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2$.

Uranylazetat ist lichtempfindlich (Liesegang). Der im Licht sich bildende Niederschlag wird an der Luft zu gelbem Uranihydroxyd oxydiert (Liesegang, Euler, Bach). Nach Bach sollen Urani- und Uranohydroxyd, nach Baur Uranosalz, CO_2 und H_2 entstehen.

Uranphosphat UO_2HPO_4.

Ist für sich lichtbeständig, zersetzt sich aber in Gegenwart von Weinsäure (Thorne-Baker).

Uranferricyanid.

Zersetzt sich auf unbekannte Weise im Licht (Thorne- Baker).

Uranylsalze als Katalysatoren.

Viele organische Salze des Uranyls erleiden eine weitgehende Zersetzung. Aber auch die reinen Säuren und viele andere Verbindungen werden, falls sie im Überschuß zu dem Salz zugesetzt sind, mehr oder weniger durchgreifend zersetzt. Es ist anzunehmen, daß in diesen Fällen die Uranylsalze auch noch als photochemische Katalysatoren wirken. Diese Reaktionen beanspruchen ein besonderes Interesse, weil durch sie eine ganze Reihe organischer Photolysen und möglicherweise auch neuer Synthesen erzielt werden kann. In der nachstehenden Tabelle 84 sind die charakteristischen Fälle kurz und übersichtlich zusammengefaßt. Weitere systematische Untersuchungen in dieser Richtung sind sehr erwünscht.

Tabelle 84.

Säure u. a. Verb.	Entstehende Produkte	Forscher
Weinsäure COOH | CH(OH) | CH(OH) | COOH	Bildet einen unlöslichen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung. Vermutlich zerfällt sie primär in 2 CO_2 und Propionsäure C_2H_5COOH.	Boivin, Niepce, Liesegang, Dittrich, Euler.
Malonsäure $CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	Zersetzt sich stark.	Seekamp, D. Berthelot, Gaudechon.
Buttersäure $CH_3CH_2CH_2COOH$	Ergibt Propan und CO_2. $C_3H_7COOH = C_3H_8 + CO_2$.	Wisbar.

Säure u. a. Verb.	Entstehende Produkte	Forscher
Milchsäure $CH_3 - H\cdot C(OH) - COOH$	In Gegenwart von $UO_2^{\cdot\cdot}SO_4''$ erfolgt die Zersetzung nach dem Schema: $CH_3CHOHCO_2' + UO_2^{\cdot\cdot} + 3\,H^{\cdot} \rightarrow CH_3CHO + CO_2 + 2H_2O + U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Die Zersetzung erfolgt nur in Gegenwart von O_2. Eine ähnliche Zersetzung ruft auch $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ hervor.	Bolin, Aloy, Rodier
Brenzweinsäure	Zersetzt sich in Gegenwart von Uransalzen unter Entwicklung von CO.	D. Berthelot und Gaudechon.
Kohlehydrate verschiedener Art	Es bilden sich Aldehydkörper.	Abelous, Aloy und Valdiquié.
Isobuttersäure $(CH_3)_2 > CHCOOH$	Bildet Propan C_3H_8 und CO_2; Uranylnitrat wird auch verändert. $C_3H_7COOH = C_3H_8 + CO_2$.	H. Fay.
Propionsäure C_2H_5COOH	Zerfällt in Äthan (C_2H_6) und CO_2; $C_2H_5COOH = CO_2 + C_2H_6$.	H. Fay.
Essigsäure CH_3COOH	Zersetzt sich in Methan CH_4 und CO_2 (sehr langsam). Es fällt ein Niederschlag aus. $CH_3COOH = CH_4 + CO_2$.	Liesegang, H. Fay, Bach, Euler,
Ameisensäure H—COOH	Erleidet keine merkliche Zersetzung. Dagegen zersetzt sich Uranylformiat zu $Ur^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Salz, CO_2 und H_2O in saurer Lösung. J', Ce', $Te^{\cdot\cdot}$, Cr_2O_7'', $AgNO_3$, KCN, Hydrochinon hemmen diese Reaktion stark, $CuSO_4$, $NaNO_3$, KF, $Cr_2(SO_4)_3$ viel schwächer.	Liesegang, H. Fay, Hatt, Neuberg, H. Schiller, Baur, Quellet.
Bernsteinsäure CH_2—COOH | CH_2—COOH	Zersetzt sich in Propionsäure und CO_2. $COOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH = CO_2 + C_2H_5COOH$.	Seekamp, Euler.

Säure	Entstehende Produkte	Forscher
Oxalsäure COOH | COOH	Es bildet sich Uranooxalat $U(C_2O_4)_2$. Weiter $H_2C_2O_4 = 2HCOOH + CO_2$: Die Ameisensäure zerfällt teilweise in CO und H_2O.	Baur, Niepce und Corvisart, Seekamp, Burnett, Monckhoven, H. Fay, Dittrich, D. Berthelot u. Gaudechon, Henri, Landau, Bruner-Kozak, Mathews Dewey, Holmes, Boll, Anderson, Robinson, Bowen, Watts, Büchi, Pierce.
Glyzerin CH_2OH | CHOH | CH_2OH	UO_2SO_4 wird zu Oxydul reduziert. Über die Veränderung, die Glyzerin erleidet, ist nichts Sicheres bekannt.	Bolton
Zitronensäure COOH | CH_2 | C(OH)(COOH) | CH_2 | COOH	Sicheres über die Zersetzung wissen wir nicht. Der Analogie nach können wir folgende Zersetzung vermuten: Entweder bildet sich $3\,CO_2 + C_3H_8$ (Propan) $+ H_2O$, oder es kann eine gleichzeitige Oxydation des Propans zu Propionsäure $C_3H_6O_2$ stattfinden (d. Verf.)	Euler.
Vinylchlorid,-bromid $CH_2=CHCl$	Polymerisation zu $(CH_2CHCl)_n$	Plotnikow
$HgCl_2$	$HgCl + Cl$.	Baur, Dhar. Benrath, Trümpler.

Die Katalyse durch Uranylsalze ist von großem praktischen Interesse; es wäre daher erwünscht, ihre photochemischen Eigenschaften quantitativ zu erforschen. Von unserem Standpunkt aus müßte der Reaktionsverlauf nach dem Schema

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}(1 - e^{-ipc}](a-x)$$

vor sich gehen, wo $a - x$ die Konzentration des organischen Körpers bedeutet. Da die Konzentration von Uranyl meist sehr schwach ge-

nommen wird, vereinfacht sich die Gleichung auf die übliche Weise:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = KJic(a-x).$$

Diese Gleichung erster Ordnung müßte den Reaktionsverlauf bestimmen, falls keine Komplikationen auftreten, wie z. B. die Veränderung des Uranylsalzes selbst usw.

Es liegt eine quantitative Untersuchung von Boll über die Zersetzung von Oxalsäure vor. Er erhielt den logarithmischen Verlauf einer Reaktion erster Ordnung; die Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitsgröße K ist zwar nicht glänzend, aber über die Richtigkeit der Ordnungsbestimmung kann kein Zweifel sein. Die umgesetzten Stoffmengen sind den vom Uranyl absorbierten Lichtmengen proportional, wie es unsere Theorie fordert.

Buchholz erwähnt zuerst, daß Uranylsalze in alkoholischer Lösung im Sonnenlichte reduziert werden.

Ferner hat Ebelmann die Zersetzung des Uranyloxalats, Aloy die des Azetats beschrieben. Niepce und Corvisart fanden, daß die Zersetzung der Oxalsäure in Gegenwart von Uranylnitrat eine reine Lichtreaktion ist. Seekamp stellte folgende Formel für die Zersetzung des Uranyloxalats auf:

$$UO_2C_2O_4 + 2\,H_2C_2O_4 = U(C_2O_4)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Gleichzeitig werden auch CO und Ameisensäure gebildet. Ähnliche Befunde erhielten auch Fay, Bacon, Bruner und Kozak.

Von älteren Arbeiten über diese Frage seien noch die von Bonaparte, Burnett, Bolton, Chastaing, Wisbar erwähnt. Nach den oben genannten Arbeiten scheinen die Uranylsalze katalytisch zu wirken. Dagegen sollen sie nach Euler, Zehenter, Oechsner de Coninck, Usher und Priestley, Neuberg und Schiller teilweise auch als Oxydationsmittel wirken. Besonders umfassende Versuche in dieser Richtung stammen von Neuberg her. Bei Uranylformiat erfolgt nach Schiller die Zersetzung nach folgendem Schema:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 3\,H^{\cdot} + HCO_2' = U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Katalytisch wirken die Uranylsalze meist bei der Photolyse einfacher einbasischer und zweibasischer organischer Säuren.

Bolin hat die Frage untersucht, ob bei der Zersetzung der Milchsäure das zugesetzte Uranylsalz katalytisch oder oxydierend wirkt. Er fand, daß die Temperatur auf die Zersetzung keinen Einfluß ausübt, und daß das Reaktionsschema folgende Form hat:

$$CH_3CH(OH)CO_2' + UO_2^{\cdot\cdot} + 3\,H^{\cdot} = CH_3C{\lessgtr}^{O}_{H} + CO_2 + 2\,H_2O + U^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

d. h. daß das Uranylsalz oxydierend wirkt; es wird selbst reduziert,

aber die Oxydation der Milchsäure geht nur bis zur Bildung des Azetaldehyds.

Ähnlich wirkt auch Ferrisulfat:

$$CH_3CH(OH)CO_2' + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H^{\cdot} = CH_3C\langle{}^{O}_{H} + CO_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

Wird dagegen Sauerstoff durch die Lösungen geleitet, so oxydiert es das reduzierte Ferrosulfat wieder, und dann wirkt das Salz nur photokatalytisch.

Nach Ghosh und Mitter bilden die organischen Säuren mit $(UO_2)_2NO_3$ im Licht labile Verbindungen, die sich weiter zersetzen, wie die Absorptionsmessungen ergeben haben.

Uran.

G. Courtois, C. R. **176**, 1229 (1923).

Uranylfluorid.

Bolton, Jahresber. d. Chem. 212 (1866).

Uranylchlorid UO_2Cl_2.

Aloy, Chem. Zentralbl. II. 335 (1899); Bull. soc. chim. Paris. **21**, 613 (1899).
A. Benrath, Zeit. f. wiss. Phot. XVI, 253 (1917).
Gehlen, Eders Handb. d. Phot. I 111 (1905).
Orloff, Chem. Zentralbl. (2) 484 (1903).

Uranylbromid UO_2Br_2.

Liesegang, Phot. Arch. 1 (1865).
Thorne-Baker, Eders Jahrb. 468 (1902).

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$.

Becquerel, »La Lumiére« (1868).
Benrath, Zeit. wiss. Phot. **16**, 253 (1917).
Burnett, Phot. Notes, 97 (1857).
Chastaing, Ann. chim. phys. **11**, 145 (1877).
Niepce, Fortschr. Phys. 282 (1858); Ann. Phys. **113**, 112 (1860).
Oechsner de Coninck, C. R. **131**, 1303 (1900).
Weigert, Ber. Ber. **43**, 164, 901 (1910).

Uranyloxalat $UO_2(C_2O_4)$.

Corvisart, Ann. Chem. u. Pharm. **113**, 114 (1860); Ann. Phys. **121**. 113 (1862); 133, 253 (1868); 278, 373 (1893).
Henry Fay, Amer. Chem. Jour. **18**, 269 (1896).
Niepce, Phot. Mitt. **4**, 206 (1867).
Seekamp, Annal. Chem. Pharm. **122**, 113 (1862).

E. Baur, Zeit. phys. Ch. **63**, 683 (1905).
Bruner und Kozak, Zeit. Elektrochem. **17**, 754 (1911).
Burnett, Phot. Notes, 97 (1857).
Dittrich, Zeit. analyt. Chem. **29**, 449 (1899); Eders Jahrb. 540 (1900).
Monckhoven, Beibl. Ann. Phys. Chem. (1880).

Uranylsilberchromat.

Formanek, Szilard, Zeit. wiss. Phot. **4**, 350 (1906).

Uranylsulfat $UO_2(SO_4)$.

Benrath, Zeit. wiss. Phot. **16**, 253 (1917).
Boll, Thèse Paris 58 (1914).
Courtois, C. R. **158**, 1511 (1914).
F. Dienert und F. Villemaine, C. R. **199**, 1113 (1934).
Ebelman, Jour. prakt. Chem. **27**, 412, 416 (1842); Annal. Phys. **43**, 294 (1842).
E. Hatt, Zeit. phys. Chem. **92**, 513 (1918).
Schiller, Zeit. phys. Chem. **80**, 641 (1912).
Trümpler, Zeit. phys. Chem. **90**, 441 (1915).

Uranylazetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2$.

Bach, C. R. **119**, 1145, 1389 (1894); Eders Jahrb. 354 (1897); Phys. Chem. Zentralbl. 457 (1906).
E. Baur, Zeit. phys. Chem. **63**, 683 (1908).
Euler, Ber. Ber. **37**, 3411 (1904).
Liesegang, Phot. Acrh. 1 (1865).

Uranphosphat UO_2HPO_4.

Thorne-Baker, Eders Jahrb. 468 (1902).

Uranferrizyanid.

Thorne-Baker, Eders Jahrb. 468 (1902).

Uranylsalze als Katalysatoren.

Abelous, Aloy und Valdiquié, C. R. Soc. Biol. **96**, 1385 (1927).
Aloy und Rodier, Bull. Soc. Chim. **31**, 246 (1922); **23**, 368 (1900).
Anderson und Robinson, Jour. Amer. Ch. Soc. **47**, 718 (1925).
Bach, C. R. **119**, 1145, 1389, (1894); Eders Jahrb. 354 (1897).
Bacon, Fillip. Jour. Sci. **2**, 129 (1907); **5**, 281 (1910).
E. Baur, Naturwiss. Ges. Zürich **62**, 201 (1907); Zeit. phys. Ch. **111**, 315 (1924); Zeit. Elektroch. **25**, 102 (1918); Helv. Acta chim. **1**, 186 (1918).
A. Benrath und Trümpler, Zeit. phys. Ch. **90**, 385 (1915).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **157**, 333 (1913).
Boivin, Monit. Phot. 164 (1878).
J. Bolin, Zeit. phys. Ch. **87**, 490 (1914).
Boll, C. R. **156**, 1891 (1913).
Bolton, Jour. Amer. Sci. **48**, 256 (1869); Fort. Phys. 400 (1869).
Bonaparte, Jour. pract. Ch. **30**, 358 (1843).
Bowen und Watts, Jour. Ch. Soc. **127**, 1707 (1925).
Bruner und Kozak, Zeit. Elektroch. **17**, 354 (1911).
Buchholz, Ann. Chim. Phys. **56**, 42 (1805).
Büchi, Zeit. phys. Ch. **111**, 269 (1924).
Burnett, Phot. Notes, 97 (1857).
Chastaing, Ann. Chim. Phys. **11**, 145 (1877).
Corvisart, Ann. Ch. Pharm. **113**, 114 (1860).
N. Dhar und Mitarb., Zeit. anorg. Ch. **128**, 212 (1923).
Dittrich, Zeit. anal. Ch. **29**, 449 (1899).
Ebelmann, Lieb. Ann. **43**, 214 (1842).
H. Euler, Ber. Ber. **37**, 3411 (1914); Ann. Ch. **278**, 373 (1894).

H. Fay, Amer. Ch. Jour. **18**, 269 (1896); **29**, 499 (1899); Zeit. phys. Ch. **21**, 316 (1896).
Ghosh und Mitter, Indian Jour. Ch. Soc. **4**, 353 (1927).
Hatt, Zeit. phys. Ch. **92**, 513 (1913).
Holmes, Amer. Dyest. Rep. **13**, 188, 197 (1924).
Landau, C. R. **156**, 1894 (1913); und Henri, **158**, 181 (1914).
Liesegang, Phot. Arch. 1 (1865).
Mathews und Dewey, Jour. phys. Ch. **17**, 211 (1913).
Monckhoven, Beibl. Ann. Phys. (1880).
C. Neuberg, Bioch. Zeit. **13**, 355 (1908); **27**, 21 (1910); **29**, 279 (1910); **39**, 158 (1912).
Niepce, Phot. Mitt. **4**, 206 (1867); und Corvisart, Lieb. Ann. **113**, 114 (1860).
Oechsner de Coninck, Bull. Ak. Belg. 360 (1905).
Pierce, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 2731 (1929).
Quellet, Helv. Acta chim. **14**, 936 (1931).
Seckamp, Lieb. Ann. **122**, 115 (1862); **133**, 253 (1865); **278**, 373 (1893).
H. Schiller, Zeit. phys. Ch. **80**, 641 (1912).
Usher und Priestley, Proc. Roy. Soc. **78**, 322 (1906).
Wisbar, Lieb. Ann. **262**, 232 (1891).
Zehenter, Wien. Monatsh. **21**, 235 (1900).

Schwefel.

Schwefel gehört zu den photochemisch sehr aktiven Elementen. Im reinen Zustande wie auch in Gestalt zahlreicher Verbindungen ergibt er sehr interessante Lichtreaktionen. Manche von diesen Prozessen sind schon quantitativ untersucht worden, die meisten aber noch nicht. Aus folgenden Gründen ist das weitere Studium der photochemischen Eigenschaften sehr erwünscht. Erstens gibt es beim Schwefel eine Reihe photochemischer Gleichgewichte, die einer quantitativen Untersuchung und ihrer theoretischen Bearbeitung zugänglich sind. Zweitens muß der Temperatureinfluß möglichst genau festgestellt werden; denn es ist zu erwarten, daß die Elemente S, Se und Te ein und denselben Wert des Temperaturkoeffizienten ergeben werden. Bisher wurde von Norrish und Rideal der Temperaturkoeffizient für die Reaktion $H_2 + S$ gleich 1,38 gefunden (s. w. u.), ein Wert, der dem Wert 1,40 für Cl-, Br-, J-Reaktionen sehr nahe liegt. Ob auch für diese Elementengruppe dieselbe Regel gilt, muß durch weitere Experimente geprüft werden. Drittens hat sich ergeben, daß verschiedene Lichtreaktionen, bei denen das Schwefelatom als photochemisch aktive Komponente auftritt, sich verschieden gegen das einwirkende Licht verhalten; manche von ihnen sind gegen rotes Licht, andere gegen blaues und violettes oder sogar gegen das kurzwellige Ultraviolett empfindlich. Dieses anomale Verhalten muß erforscht werden. Viertens ist es nicht ausgeschlossen, daß die nähere Kenntnis der photochemischen Eigenschaften des Schwefels zu ihrer Verwendung bei der technischen Fabrikation der Schwefelsäure und

beim Studium der Eigenschaften mancher organischer Verbindungen führen wird. Dem Photochemiker erschließt sich also hier ein fruchtbares Arbeitsgebiet.

Die Kenntnis der photochemischen Eigenschaften der Polysulfide kann auch Licht auf den inneren Mechanismus der Phosphoreszenzerscheinungen bei den Erdalkalisulfiden, die eine Lichtleuchtreaktion darstellen, werfen. Diese Erscheinung scheint mit der photochemischen Aktivität des phosphoreszenzerzeugenden Metallzusatzes (Ag, Bi, Cu, Mn usw.) aufs engste verknüpft zu sein.

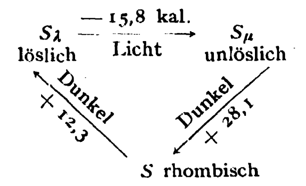
Besonderes Interesse beansprucht das Studium der photochemischen Eigenschaften des Rhodans CNS, das nach seinen gewöhnlichen chemischen Eigenschaften zu den Halogenen gehört und sich zwischen Brom und Jod einreihen läßt. Seine Lichtempfindlichkeit im sichtbaren Licht und im längeren Ultraviolett kann nur dem Schwefelatom zugeschrieben werden, weil C und N ihre Streifen der photochemischen Absorption nur im äußersten Ultraviolett besitzen. Da Rhodan, ähnlich den Halogenen, sehr leicht mit verschiedenen Körpern reagiert, so könnte man sehr leicht die photochemischen Eigenschaften des Schwefelatoms studieren und den photochemischen Temperaturkoeffizienten bestimmen. Am geeignetsten wären dazu Additionsreaktionen mit Verbindungen der Äthylenreihe. Auch die photokatalytischen Eigenschaften müssen noch untersucht werden (s. S. 552).

Schwefel (rein).

Der monokline Schwefel ist in CS_2 löslich und schmilzt bei 120°. Berthelot machte zuerst die merkwürdige Beobachtung, daß die Oberfläche des geschmolzenen monoklinen Schwefels sich im Sonnenlicht mit einer amorphen, in CS_2 unlöslichen Schicht bedeckt. Durch Erhitzen kann man sie wieder in die lösliche Form umwandeln. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung durch Holmes und Hall, Smith, Schaum, Kruyt und besonders durch Wigand hat folgendes ergeben. Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht zwischen der löslichen und der unlöslichen Form in flüssigem Zustande. Beim Schmelzpunkt des Schwefels besteht die Flüssigkeit fast ausschließlich aus der löslichen Form; je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der unlöslichen Form, und bei einer Temperatur von etwa 400° befindet sich diese fast ausschließlich in der Schmelze. Kühlt man die Flüssigkeit allmählich ab, so wird der Prozeß rückgängig gemacht. Das Gleichgewicht wird durch Licht sehr stark zugunsten der unlöslichen Form verschoben. Aus diesem Grunde erhält man im Licht schon bei Schmelztemperatur beträchtliche Mengen von unlöslichem Schwefel. Besonders wirksam sind die blauen und die violetten Strahlen.

Auch in Lösungen von CCl_4, Benzol, CS_2 stellt sich ein ähnliches Gleichgewicht ein. Der unlösliche Schwefel fällt hier in kolloidaler Form aus. Die Umwandlung ist von einer Energieaufspeicherung von 15,8 Kal. pro 1 g S begleitet. Im Licht verschiebt sich das Gleichgewicht etwa um 10%. Da die Lichtabsorption der wirksamen Strahlen mittelgroß ist, so liegt der Reaktionsverlauf zwischen linearem und monomolekularem. Es werden nur 0,24% der absorbierten Energie ausgenutzt.

Die herrschenden Energieverhältnisse (pro 1 g S) können durch folgendes Diagramm veranschaulicht werden:



K. Neumann hat die Eigenschaften der verschiedenen S-Modifikationen untersucht.

Lallemand und Berthelot (1870) fanden, daß auch die Lösung von rhombischem Schwefel in CS_2 im Licht die unlösliche amorphe Form in beträchtlichen Mengen ausscheidet. J. Rankin fand, daß dieser Prozeß umkehrbar und vom Lösungsmittel unabhängig ist. NH_3 und H_2S beschleunigen stark den Dunkelprozeß, so daß bei ihrer Gegenwart kein amorpher S entsteht. Der feste Schwefel scheint äußerlich im Licht keine merkliche Veränderung zu erleiden (Berthelot). Monckmann fand aber eine Änderung der Leitfähigkeit im Licht; doch ist sie viel geringer als beim Selen. Das bestätigen auch Goldmann und Kalandyk; sie fanden dazu noch einen photoelektrischen Oberflächeneffekt. Diese Tatsache läßt auf eine innere Veränderung des festen Schwefels unter Lichteinfluß schließen. Plastischer Schwefel geht unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen in die kristallinischen Formen über (Pougnet). Auch die Lösungen des Schwefels in CCl_4, CS_2, C_6H_6, Amylalkohol, Terpentinöl sind lichtempfindlich (Amann). Es wird angenommen, daß die Molekel des Schwefels bei Zimmertemperatur S_8 ist. Manche Forscher, wie Preuner und Schupp u. a., bestreiten dies. Es ist nicht ausgeschlossen, daß im festen oder plastischen Zustand die Molekel viel größer ist, und daß darauf die vulkanisierende Wirkung des Schwefels auf Kautschuk beruht. Die Viskositäts-Untersuchungen könnten uns über die Struktur der plastischen Form Auskunft geben. Vielleicht handelt es sich um große Fadenkettenmoleküle. Auch die Prüfung mit Hilfe des longitudinalen Lichtstreueffekts könnte Neues und Interessantes ergeben.

Im ultravioletten Licht verwandelt sich der Schwefel n Gegenwart von O_2 in die Pentathionsäure, die weiter in H_2S, S, SO_2, H_2SO_4 zerfällt. $S + SO_2 + O$ ergibt im Lichte H_2SO_4 (Dubrissay und Pallu). $S + H_2O$ + Sonnenlicht ergibt H_2SO_4 (Calcagni). Die kontinuierliche Absorption beginnt bei 270 mμ (Henri und Teves).

Schwefelwasserstoff H_2S und Metallsulfide.

Chastaing (1877) fand, daß die verdünnte wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff sich im Licht unter Bildung von Schwefel oxydiert. Ähnlich verhält sich auch das Schwefelnatrium. Die roten Strahlen wirken dabei viel stärker als die violetten.

Die Sulfide der Metalle erfahren im Licht entweder eine Veränderung ihres Molekularzustandes oder werden oxydiert. Sie besitzen nach O. Knoblauch ein lichtelektrisches Zerstreuungsvermögen für negative Elektrizität.

Schwefelwasserstoff zersetzt sich auch unter dem Einfluß der äußersten ultravioletten Strahlen der Quarzlampe (D. Berthelot und H. Gaudechon, Smits und Aten).

Im Zinkfunkenlicht zerfällt er in $H_2 + S$, im gasförmigen wie im gelösten Zustand (Stein). Na-, Pb-Xanthogenate werden im Licht gelb (Phillips). Die Absorption von H_2S beginnt bei 280 mμ. Ihr Maximum liegt bei 195 mμ (Goodeve und Stein). Nach Norrish und Rideal beginnt die photochemische Wirkung bei 270 mμ. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Drucke des S_n-Dampfes proportional. Die sich bildenden S-Atome reagieren mit H_2. Die Zersetzung von H_2S in Hexan und Wasser haben Warburg und Rump untersucht.

Schwefelkohlenstoff CS_2.

Reiner Schwefelkohlenstoff wird im direkten Sonnenlichte zersetzt, indem sich Schwefel und braunes Kohlenmonosulfid CS bilden. Die Zersetzung erfolgt schematisch folgendermaßen:

$$CS_2 = CS + S$$

(Sidot). Nach Phillips sollen dabei die Strahlen von 360 bis 313 mμ wirksam sein.

In Gegenwart von Wasser vollzieht sich dieser Prozeß nach Loew folgendermaßen:

$$CS_2 + 2\,H_2O = HCOOH + H_2S + S.$$

Es bildet sich somit Ameisensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel. In Gegenwart von Luft wird das gasförmige CS_2 im Sonnenlichte oxydiert, und es bilden sich CO_2, CO, S und COS (feste polymere Form des Kohlenstoffoxysulfids) (Berthelot). In Gegenwart

von Feuchtigkeit bilden sich hochmolekulare, organische, schwefelhaltige Substanzen (Smits).

COS.

Nach Lochte, Holtgreven, Brown und Eastwood zerfällt COS in CO und S unter Absorption von 76 kcal. Das Absorptionskontinuum beginnt bei 255 mμ.

Tellurschwefelkohlenstoff CSTe.

Diese leuchtend rote Verbindung wurde von Stock und Praetorius hergestellt und erwies sich als lichtempfindlich.

Schwefelfluorid SF_6

soll lichtbeständig sein (D. Berthelot und H. Gaudechon).

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Das Dunkelgleichgewicht

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

wird durch das ultraviolette Licht beeinflußt. Im Dunkeln stellt sich das Gleichgewicht erst bei hohen Temperaturen von 600—1000° ein. Das Lichtgleichgewicht erhält man dagegen bei gewöhnlichen Temperaturen, etwa bei 160°, wobei sich 65% SO_3 bilden. Reguliert wird dieses Lichtgleichgewicht durch zwei Arten der ultravioletten Strahlen: die der größeren Wellenlänge (250 mμ) verschieben es zugunsten der SO_3-Bildung und die kürzeren zugunsten seiner Zersetzung. Der Temperatureinfluß ist sehr gering, Temperaturkoeffizient = 1,2. Ohne Sauerstoff erfolgt die Zersetzung nach dem Schema

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S.$$

Die erste Angabe über die Bildung von SO_3 im Licht rührt von Morren her; Hill hat diese Reaktion im Licht der 313 mμ-Linie untersucht.

Die Untersuchung von A. Coehn und Becker ergab das wichtige Resultat, daß es sich hier um ein eigenartiges Gleichgewicht handelt, das von verschiedenen Wellenlängen abhängt und von beiden Seiten erreicht wird. Zu dem Versuch diente die in der Fig. 188 Seite 320 beschriebene Apparatur.

Die Lampe brennt mit einer Spannung von 25 Volt und einer Stromstärke von etwa 4—10 Ampere. Für die Belichtung strömender Gase wird in das Quarzgefäß a b das unten geschlossene Quarzrohr c gebracht, in welchem für die Zu- und Abführung der Gase eine Anordnung aus Glas nach Art eines Gaswaschflaschensystems eingesetzt werden kann. Beliebige Temperaturen unter 100° im Inneren können dadurch hergestellt werden, daß man Wasser von der gewünschten Temperatur schnell durchfließen läßt. Ohne Kühlung

ist die Temperatur in dem Innenraum infolge der Lampenwärme 150°. Coehn und Becker geben für das eintretende Gleichgewicht folgende Formel an, in der V das Volumen bedeutet:

$$K = \frac{(O_2)(SO_2)^2}{V(SO_3)^2}.$$

Das Gleichgewicht läßt sich von beiden Seiten erreichen, und zwar bis zu 65% SO_3-Bildung bzw. 35% SO_3-Zersetzung.

Der Temperatureinfluß ist sehr gering, Temperaturkoeffizient = 1,2; ein trocknes Reaktionsgemisch soll empfindlich sein. Wie die folgende Tabelle zeigt, ergeben die Gleichgewichtskonstanten beträchtliche Schwankungen.

Tabelle 85.

SO_3-Bildung.

Gasdruck in Millimetern Quecksilber.

Anfangskonzentration			Im Gleichgewicht			$K \cdot 10^6$
O_2	SO_2	Volumen(cm³)	O_2	SO_2	SO_3	
1,0099	1,2046	60,9	0,6177	0,4203	0,7844	2,9
1,0509	1,3023	63,5	0,6229	0,4463	0,8560	2,7
		60,8	0,4648	0,5658	0,3448	3,4
1,0579	1,5989	63,5	0,5420	0,5670	1,0319	2,6
1,8571	0,7362	63,8	1,5851	0,1921	0,5442	3,1
1,8769	0,7285	63,5	1,6097	0,1940	0,5345	3,4
1,9695	0,7732	67,0	1,8763	0,1667	0,5864	2,5
1,6601	1,1090	67,0	1,2728	0,3345	0,7746	3,5
1,5582	1,0766	63,8	1,1873	0,3349	0,7418	3,8
1,5158	1,1137	63,7	1,1310	0,3444	0,7693	3,6
1,0815	1,4543	61,7	0,6294	0,5501	0,9042	3,8
1,2895	1,2602	61,4	0,8513	0,3839	0,8763	2,7
1,9605	0,5525	61,8	1,7488	0,1290	0,4235	2,6
						Mittel 3,1

Die Maximalschwankung von 2,5—3,8 beträgt 50%.

Tabelle 86.

SO_3-Zersetzung.

Anfangskonzentration		Im Gleichgewicht			$K \cdot 10^6$
SO_3	Volumen(cm³)	O_2	SO_2	SO_3	
3,5268	63,7	0,5999	1,1603	2,3665	2,3
2,5742	66,7	0,4670	0,9730	1,6010	2,6
2,3826	60,7	0,4544	0,8797	1,5029	2,6
1,8990	63,6	0,3998	0,7940	1,105	3,2

Hier ergibt sich ein deutliches Anwachsen der Gleichgewichtskonstante bis um etwa 50% mit der Abnahme der Anfangskonzentration von SO_3.

Da die Lichtabsorption der beiden Reaktionskomponenten bei den angewandten Konzentrationen und Schichtdicken relativ gering war, so tritt die scheinbare Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes hier deutlich hervor. M. Trautz und Helferich, die mit noch schwächeren Lichtabsorptionen und unter verschiedenen Versuchsbedingungen gearbeitet haben, hatten dementsprechend eine noch bessere Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz erhalten (s. S. 333). Zurzeit besitzen wir eine große Zahl bereits untersuchter Gasreaktionen, die eine besondere Klasse der echten photochemischen Gleichgewichte bilden.

Datta hat die Zersetzung mit Licht von 230 mμ untersucht. Nach Henri besteht das Absorptionsspektrum aus Banden von 390 bis 340 mμ (bei hoher Konzentration), 337—290 mμ, 235—200 mμ (bei schwacher Konzentration). Etwa bei 255 mμ beginnt die Prädissoziation, was der Reaktion $SO_2 = SO + O - 112500$ cal entspricht. Nach Hill zersetzt sich im Hg-Licht SO_2 nach dem Schema

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S.$$

Nach Dhar zersetzen sich die Kristalle von SO_3 im tropischen Sonnenlichte in $SO_2 + O$. Wieland, Kornfeld und andere besprechen die Möglichkeit der Reaktion $SO_2 + h\nu_1 = SO + O$ und $SO + h\nu_2 = S+O$.

Die wäßrige schweflige Säure H_2SO_3 verändert sich auch im Licht. Bei Abwesenheit von Sauerstoff soll sie nach folgendem Schema zerfallen:

$$2\,H_2SO_3 = H_2SO_4 + S + H_2O + O.$$

In Gegenwart von Sauerstoff soll sie sich direkt zu H_2SO_4 oxydieren. Dabei wirken die violetten Strahlen am intensivsten (Chastaing, Morren, Loew, Stas). Ähnlich verhält sich Natriumsulfit (J. Howard, Mathews und L. Dewey). Den Einfluß des farbigen Lichtes und der Temperatur auf diese Reaktion studierte Trautz.

Die wäßrige Lösung von Fixiernatron $Na_2S_2O_3$ zersetzt sich im Licht bei Luftzutritt wie auch ohne Sauerstoff (Spencer und Pickering). Nach Marmier bildet sich anfangs $NaHSO_3$ und hierauf Na_2SO_3, Schwefel wird abgeschieden. Nach D. Berthelot und Gaudechon soll das SO_2-Gas unter dem Einfluß der äußersten ultravioletten Strahlen der Quarzlampe in S und O_2 zerfallen. Der sich bildende Sauerstoff soll gleichzeitig mit SO_2 reagieren und SO_3 bilden. Mit Chlor ergibt $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ Sulfurylchlorid, das sich im äußersten Ultraviolett wieder zersetzt (Le Blanc, Trautz).

K_2SO_3 und Na_2SO_3.

Von Haber und Wansbrough wurde die Zersetzung von K_2SO_3 in wäßriger Lösung durch ultraviolettes Licht untersucht. Ohne O_2

ergibt die Photolyse H_2, S_2O_6'', SO_4'', mit O_2 ist die Reaktion viel komplizierter. Da die Reaktion auch im Dunkeln vor sich geht, wurde das Additionsgesetz von Plotnikow angewandt. Der Verlauf hängt stark von der H-Ionen-Konzentration ab. Es wurde eine komplizierte Kettenreaktionsserie zur Erklärung des Mechanismus aufgestellt. Die Reaktion wird im Dunkeln sehr stark durch geringste Spuren von $Cu^{\cdot\cdot}$ beschleunigt. Mannit, der mit Cu Komplexe bildet, schwächt die Wirkung ab. Der Einfluß von $Cu^{\cdot\cdot}$ bei der Lichtreaktion wurde nicht untersucht.

Mathews und Dewey haben beobachtet, daß das ultraviolette Licht die Oxydation beschleunigt. Mathews und Weecks haben gefunden, daß eine Reihe organischer Substanzen die photochemische Reaktion hemmt. Das $Cu^{\cdot\cdot}$, das nach Titoff die Reaktion im Dunkeln stark beschleunigt, hemmt die photochemische Reaktion. Dieses gegensätzliche Verhalten des $Cu^{\cdot\cdot}$ hat zuerst Plotnikow bei der Oxydation von HJ festgestellt (s. S. 536). Die Desaktivierung durch Mannit, Methyl-, Äthyl-, Buthylalkohol wurde durch Goldfinger, Schweinitz, Reinders, Vles untersucht. Bäckström kommt zu dem Schluß, daß die Reaktion ihrem Mechanismus nach der Oxydation der Aldehyde weitgehend ähnlich ist, d. h. daß die Oxydation durch Dehydrierung des Bisulfit-Ions unter Zwischenbildung der Peroxydverbindungen erklärt werden kann (s. S. 733).

Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$.

Von Dhar wurde konstatiert, daß die wäßrige Lösung von Kaliumpersulfat im Licht nach dem Schema $K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2\,KHSO_4 + O$ zersetzt wird. Die Reaktion wurde auch durch Kailan (im Hg-Licht), Morgan und Crist, Bhattacharya und Dhar untersucht. Die letzteren fanden einfache Proportionalität mit der Lichtintensität und eine sehr große Quantenausbeute. Auch die Lichtreaktion

$$K_2S_2O_8 + 2\,KJ \rightarrow 2\,K_2SO_4 + J_2$$

wurde zuerst von Dhar und dann von Bhattacharya und Dhar untersucht. Nach Crist ist die Quantenausbeute für 254, 265 und 302 $m\mu$ fast dieselbe, nämlich nahezu 600%. In starker Lösung wird sie kleiner. $K_2S_2O_8 + KCl$ gibt Chlor frei. Die erste Beobachtung, daß $K_2S_2O_8$ aus KJ im Dunkeln das Jod frei macht, rührt von Price (1898) her. Ch. Winther behauptet, daß die Reaktion überhaupt fast lichtunempfindlich sei.

Schwefel.

M. Berthelot, C. R. **70**, 941 (1870).
G. Calcagni, Gaz. chim. ital. **65**, 558 (1935).
Dubrissay und Pallu, C. R. **193**, 339 (1931).
Goldmann und Kalandyk, Ann. Phys. **36**, 589 (1911).

Henri und Teves, C. R. **179**, 1156 (1924).
H. Kruyt, Zeit. phys. Ch. **64**, 513 (1908); **67**, 337 (1919).
Lallemand, C. R. **70**, 182 (1870).
Monckmann, Proc. Roy. Soc. **46**, 136 (1889).
K. Neumann, Zeit. phys. Ch. **171**, 399, 416 (1934).
Pougnet, Ch. Zentralb. I, 458 (1910).
Preuner und Schupp, Zeit. phys. Ch. **42**, 569 (1903).
J. Rankin, Jour. phys. ch. Ges. **11**, 1 (1907).
K. Schaum, Lieb. Ann. **308**, 18 (1899).
Smith, Holmes, Hall, Zeit. phys. Chem. **52**, 602 (1901); **42**, 569 (1903).
Wigand, Zeit. phys. Ch. **63**, 273 (1908); **65**, 442 (1909); **77**, 423 (1911); **78**, 208 (1911); Ann. Phys. **29**, 1 (1909).

Schwefelwasserstoff und Metallsulfide.

D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1517 (1910).
Chastaing, Ann. chim. phys. **11**, 145 (1877).
Goodeve und Stein, Far. Soc. **27**, 193 (1931).
Knoblauch, Zeit. phys. Chem. **29**, 537 (1899).
Norrish und Rideal, Jour. Ch. Soc. **125**, 2070 (1924).
A. Smits und Aten, Zeit. Elektroch. **16**, 264 (1910).
N. Stein, Far. Soc. **29**, 583 (1933).
E. Warburg und Rump, Preuß. Ak. **29**, 624 (1929).

Schwefelkohlenstoff, Tellurschwefelkohlenstoff, Schwefelfluorid und COS.

M. Berthelot, C. R. **126**, 1060 (1898).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **156**, 1243 (1912).
Lochte, Holtgreven, Brown, Eastwood, Nature **129**, 869 (1932).
Loew, Fort. Phys. 360 (1878); Amer. Silliman Jour. **46**, 363 (1868).
Phillips, Franz. Patent 713101.
Sidot, C. R. **74**, 179 (1872).
N. Smith, Jour. chem. Soc. **89**, 142 (1908).
A. Stock und Praetorius, Ber. Ber. **47**, 131 (1914).

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Amann, Zeit. chem. u. Kolloid. 197 (1911).
Bäckström, Jour. Amer. Chem. Soc. **49**, 1460 (1927); **51**, 90 (1929); Far. Soc. **24**, 601; 706 (1928); Zeit. phys. Ch. **25**, 122 (1934).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1517 (1910).
LeBlanc, Zeit. Elektroch. **25**, 225 (1919).
Chastaing, Ann. chim. phys. **11**, 145 (1877).
A. Coehn und Mitarb., Ber. Ber. **43**, 130, 880 (1910); Zeit. phys. Chem. **70**, 106 (1909); Zeit. Elektroch. **13**, 545 (1907).
Cremer, Zeit. Phys. Ch. **128**, 285 (1927).
Crist, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 3939 (1932).
N. Dhar und Mitarb., Zeit. anorg. Ch. **176**, 372 (1928); Proc. Ak. Wett. Amsterdam **18**, 1324 (1916); **23**, 299 (1920); Jour. phys. Ch. **28**, 948 (1924).
Datta, Nature **130**, 241 (1932).
Garrison, Jour. phys. Ch. **30**, 414 (1926).
Goldfinger und Schweinitz, Zeit. phys. Ch. **22**, 241 (1933).
F. Haber und Wansbrough, Zeit. phys. Ch. **18**, 163 (1932).
Henri, Nature **125**, 275 (1930).

Hill, Far. Soc. **20**, 107 (1924).
H. Mathews und Dewey, Jour. phys. Ch. **17**, 211 (1913).
Kailan, Wien. Monatsh. **44**, 35 (1923).
G. Kornfeld und McCaig, Far. Soc. **30**, 991 (1934).
Loew, Jahrb. Ch. 164 (1873).
Mathews und Mitarb., Jour. phys. Chem. **17**, 211 (1913); **30**, 414 (1926); Jour. Amer. Ch. Soc. **39**, 635 (1917).
L. Marmier, C. R. **154**, 32 (1912).
Morgan und Crist, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 16, 33, 960 (1927).
Morren, C. R. **69**, 397 (1870).
Price, Zeit. phys. Ch. **27**, 474 (1898).
Reinders und Vles, Rec. Trav. chim. **44**, 249 (1925).
Spencer und Pickering, Brit. Jour. Phot. 644 (1891).
Stas, Untersuch. ü. Gesetze d. chem. Proportionen 65 (1867), Leipzig.
Trautz und Mitarb., Zeit. wiss. Phot. **4**, 352 (1906); **33**, 72, 111, 117 (1934).
K. Wieland, Far. Soc. **30**, 260 (1934).
Ch. Winther, Zeit. phys. Ch. **174**, 41 (1930).

Selen.

Hittorf beobachtete 1852, daß das amorphe glasige Selen im Licht in das metallische kristallinische übergeht. May (1872) und Smith (1873) entdeckten die Veränderung der Leitfähigkeit des festen Selens unter Einwirkung der roten Strahlen; die amorphe Form, die bei 210° lange erhitzt und in die schwarze, in CS_2 unlösliche Form übergeführt wurde, leitet die Elektrizität gut. Diese Eigenschaft ist dem reinen Selen eigen, wie Bernd gefunden hat. Die Entdeckung wurde für die Technik von Bedeutung. Siemens präparierte dünne Selenscheiben, die sich als sehr lichtempfindlich erwiesen, und die ihre Leitfähigkeit bei der Belichtung sehr stark änderten. Bell konstruierte das erste Photophon. Die Technik der Selenzelle für die Telegraphie, Telephonie, Photometrie und andere Zwecke entwickelte sich sehr rasch. Korn verwendete Selen zur Fernphotographie (1908). Dementsprechend wuchs auch das Interesse für die Erforschung des inneren Mechanismus der Prozesse, die sich bei der Belichtung in der Selenzelle abspielen. Bernd fand, daß es sich hier um ein photochemisches Gleichgewicht zwischen zwei Selenmodifikationen in fester Phase handelt, wobei die sich im Licht bildende Modifikation die Elektrizität gut leitet. Sale fand, daß die roten Strahlen die wirksamsten, die blauen, violetten und ultravioletten dagegen fast unwirksam sind. Adams fand indes, daß die grüngelben Strahlen die wirksamsten sind. Er war auch der erste, der im Jahre 1876 mit Day den Sperrschichtphotoeffekt bei Selen beobachtete. Als Ursache für die Leitfähigkeitsänderung bei der Belichtung des Selens nimmt Pocchettino die Gleichgewichtsverschiebung zweier allotroper Formen an. Hesehus und Marc schließen sich dieser Theorie an. Marc fand, daß sich bei 200° zwischen diesen beiden Formen *A* und *B* ein Gleichgewicht einstellt. Das Licht verschiebt das Gleich-

gewicht zugunsten der *B*-Form, die die Elektrizität gut leitet. In den Werken von Ch. Ries ist die geschichtliche Entwicklung dieser Frage ausführlich erörtert worden.

Heutzutage tritt die praktische Anwendung der Selenzelle immer mehr in den Hintergrund und wird durch andere bessere Verfahren, nämlich durch Kupferoxydulzellen, ersetzt.

Das in Wasser lösliche kolloidale Selen scheidet im Lichte schneller als im Dunkeln einen Niederschlag aus.

Die kolloidale Lösung des roten Selens in organischen Lösungsmitteln, wie CS_2, C_6H_6, $CHCl_3$, Alkohol, Phenol, Anthrazen, Naphthalin usw. wird im Licht in die schwarze Form umgewandelt (Pocchettino).

Selenwasserstoff H_2Se.

Selenwasserstoff zerfällt im Licht in H_2 und Se (Smits und Aten). Bei 290 mμ liegt das Maximum der Absorption (Goodeve u. Stein, Far. Soc. **27**, 193 (1931)).

Seleniumsulfoxyd.

Rotes amorphes Se mit H_2SO_4 wird im Licht anfangs grün und dann braun. Es sollen folgende Reaktionen stattfinden:

$$Se + H_2SO_4 \rightarrow SeSO_3 + H_2O \rightarrow Se + H_2SO_4$$

(Oechsner de Coninck).

Die Selenverbindungen.

Das selensaure Zink $ZnSeO_4$ verändert im Licht seine Kristallform (Mitscherlich). Die wäßrige Lösung von seleniger Säure H_2SeO_3 mit schwefliger Säure H_2SO_3 scheidet im Licht rotes Selen aus (Berzelius). Schwefelselen ist auch lichtempfindlich. Ein Hydrosol von gelbem Schwefelselen wird im Licht rot (Gutbier und Lohman). Selensäure H_2SeO_4 wird in Gegenwart von Oxalsäure, Oxysäuren, Alkoholen zu Se reduziert (A. Benrath). Selenschwefelkohlenstoff CSSe ist lichtempfindlich. Das durch Reduktion mit Glykoselösung entstandene rote Selen wird am Licht langsam in die schwarze Modifikation umgewandelt (Oechsner de Coninck).

Zusammenfassende Werke über Selen.

Ch. Ries, Das Selen, München (1918).
Simon und Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, Berlin (1932).
R. Fleischer und Teichmann, Lichtelekt. Zellen, Leipzig (1932).

Tellur.

Von den drei Elementen S, Se und Te, ist die photochemische Aktivität bei Tellur am wenigsten untersucht. Das metallische Tellur

zeigt auch eine Lichtempfindlichkeit, aber in weit geringerem Grade und ändert auch seine elektrische Leitfähigkeit; praktische Verwertung hat diese Erscheinung nicht gefunden (Matthiesen, Bell, Liesegang). Tellurchlorid $TeCl_3$ ist lichtempfindlich, besonders wenn es auf Papier aufgetragen ist. Mit Kaliumferrizyanid $K_3Fe(CN)_6$ vermischt, ergibt es auf Papier nach Belichten ein blaues Bild (Thorne-Baker).

Tellursäure in Gegenwart von Oxalsäure, Oxysäuren und Alkoholen wird zu Te reduziert (A. Benrath). Tellurschwefelkohlenstoff CSTe ist lichtempfindlich. In der braunroten Schwefelkohlenstofflösung zerfällt Tellurkohlenstoff CTe_2 im Licht in seine Bestandteile (A. Stock und H. Blumenthal).

A. Benrath, Ber. d. niederrh. Ges. f. Nat. u. Heilk. (1914).
Goodeve und Stein, Far. **27**, 193 (1931), (Absorption v. H_2Te).
Liesegang, Beiträge z. Problem d. elektr. Fernsehens, Düsseldorf (1899).
Matthiesen, Pogg. Annal. **103**, 428 (1858).
A. Stock und H. Blumenthal, Ber. Ber. **44**, 1832 (1911).
Thorne-Baker, Eders Jahrb. f. Phot. S. 468 (1912).

Fünfte Gruppe.

Stickstoff.

Über die photochemischen Eigenschaften des Stickstoffs wissen wir sehr wenig. Sein Streifen der photochemischen Absorption befindet sich im äußersten Ultraviolett, das von Quarz wenig durchgelassen wird, und deshalb ist er praktisch in den meisten Fällen als photochemisch indifferent anzusehen.

Die Absorption der N_2-Molekel wurde von Sponer, Birge und Hopfield im Intervall von 150 bis 120 $m\mu$ mit Fluoritoptik gemessen. Es ergab sich ein Bandenspektrum von 145 bis 122 $m\mu$. In diesem Gebiet müßte N_2 photoaktiv sein, weil anzunehmen ist, daß nicht alle Valenzen bei ihm ganz abgesättigt sind.

Verbindungen, wie Chlor- oder Jodstickstoff, sind lichtempfindlich, aber die lichtempfindliche Komponente ist hier Jod oder Chlor, und aus diesem Grunde sind diese Verbindungen in die Halogengruppe eingeordnet. Das lichtempfindliche Silberazid (AgN_3) ist in die Silbergruppe eingereiht, weil hier das Ag-Atom die lichtempfindliche Komponente ist. Von den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs können wir mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß bei ihnen der Sauerstoff die aktive Komponente ist.

Wir kennen außer NH_3 keine Verbindungen, von denen wir mit Sicherheit behaupten könnten, daß bei ihnen das Stickstoffatom als

lichtempfindliche Komponente auftritt. Das schließt aber die Möglichkeit nicht aus, daß der Stickstoff photochemisch aktive Radikale bilden kann (ähnlich dem Ammoniumradikal bei gewöhnlichen Reaktionen). Nur weitere Versuche können über diese sehr interessanten und wichtigen Fragen Aufschluß geben. Gelingt es, Stickstoff mit Hilfe des Lichtes mit Sauerstoff oder Wasserstoff zu verbinden, so eröffnet sich zur technischen Gewinnung der Salpetersäure ein neuer »photochemischer« Weg. Bei der Bildung verschiedener organischer Verbindungen in den Pflanzen während der Assimilation spielt Stickstoff eine große Rolle. Allem Anschein nach sind das auch photokatalytische Vorgänge (s. S. 709).

Auf Grund des eben Gesagten haben wir eigentlich kein Recht, eine gesonderte Stickstoffgruppe der lichtempfindlichen Verbindungen zu bilden. Wenn wir dies doch tun, so geschieht es nur der Übersichtlichkeit wegen, um eine Reihe von lichtempfindlichen Stickstoffverbindungen, die in verschiedenen Kapiteln zerstreut sind, an einer Stelle zusammenzufassen.

Birge und Hopfield, Astroph. Jour. **68**, 257 (1928).
H. Sponer, Zeit. Phys. **41**, 611 (1927).

Ammoniak und Hydrazin.

Ammoniak soll unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand zerfallen (M. Berthelot, Pohl). Warburg war der Meinung, daß dabei die ultravioletten Strahlen wirksam sein müssen. Regener hat den Zerfall des Ammoniaks unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen auch experimentell nachgewiesen. D. Berthelot und Gaudechon fanden, daß der Zerfall bis zu Ende geht. In Gegenwart von O_2 bilden sich N_2, H_2, H_2O. Smits und Aten sind auf Grund ihrer Versuche zu dem Schluß gelangt, daß unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen auch eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff zu NH_3 stattfindet. Weigert behauptet, daß die Verbindung auch im sichtbaren Lichte vor sich gehen kann, falls man Chlor als Sensibilisator zu dem Gasgemisch zufügt. A. Coehn bezweifelt die beiden letzten Angaben und hat zusammen mit Prigent bewiesen, daß unter den Strahlen, die von Quarz durchgelassen und von H_2 und N_2 noch nicht absorbiert werden, keine Bildung von Ammoniak in nachweisbaren Quantitäten (Nessler-Reagenz) stattfindet. Das schließt selbstverständlich die Möglichkeit nicht aus, daß unter dem Einfluß noch kurzwelligerer Strahlen, die von Quarz nicht durchgelassen, aber von N_2 und H_2 absorbiert werden, doch eine Vereinigung eintritt. Das könnte im Gebiete von 144 bis 122 $m\mu$, das von N_2 absorbiert wird, geschehen, weil die Stickstoffmolekel noch freie Valenzen besitzt. Die Absorption

von H_2 beginnt bei 111 mμ; bei 85 mμ beginnt das Kontinuum; da aber H_2 photochemisch abgesättigt ist, so wird er kaum als photoaktive Komponente auftreten können, falls er katalytisch ganz rein ist (Dieke und Hopfield). Ebensowenig konnten Coehn und Prigent die sensibilisierende Wirkung von Chlor, Brom oder Jod nachweisen. Die Versuche wurden sehr sorgfältig ausgeführt.

Warburg hat gefunden, daß die Strahlen von 203—214 mμ, die von NH_3 stark absorbiert werden, bei 80—90 cmHg Druck, NH_3 zersetzen. Die photochemische Ausbeute, d. h. der Bruchteil der gesamten absorbierten Strahlung, der zur chemischen Arbeit verwendet wird, beträgt 2%. Die primäre Reaktion soll

$$1.\quad NH_3 = N + 3\,H - 11000\ \text{cal}$$

sein. Weiter folgt die sekundäre Reaktion

$$2.\quad 2\,N = N_2 \text{ und } 2\,H = H_2.$$

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das primäre Stadium durch folgende Gleichung gekennzeichnet wird:

$$NH_3 = NH_2 + H.$$

Nach Mellville sollen die H-Atome verzögernd wirken. Die Spaltung von H_2 in 2 H wird durch die Gegenwart von Hg-Dampf als Sensibilisator begünstigt.

Die Quantenausbeuten wurden von Wiig und Kistiakowsky gleich 25%, von Kuhn gleich 45% und von Warburg gleich 23% gefunden.

Nach Werner und Beckmann beginnt die kontinuierliche Absorption des gasförmigen Hydrazins bei 199 mμ. nach Leifson bei 220 mμ; die Quantenausbeute schwankt von 100 bis 17%. Die Zersetzung erfolgt in NH_3, H_2, N_2.

A. de Hemptinne hat bei Versuchen mit Teslaströmen gefunden, daß NH_3 sich bis zu 97% zersetzt, und daß andererseits $N_2 + H_2$ sich bis zu 3—4% zu NH_3 verbinden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich bei dieser Versuchsanordnung äußerst ultraviolette Strahlen bilden, die die Vereinigung von N_2 und H_2 bewirken.

Nach Koenig und Brings, die die NH_3-Zersetzung in Zn-Funkenlicht zwischen 202.5 und 213.8 mμ untersuchten, bildet sich dabei Hydrazin aus $NH_3 + NH = N_2H_4$ und in viel geringerem Maße nach der Gleichung $NH_2 + NH_2 = N_2H_4$. Dadurch wird auch das langsame Ansteigen des Volums erklärt, das Warburg bei seinen Untersuchungen beobachtet hat, und dem die mystische Bezeichnung »Inkubationsperiode« gegeben wurde.

Ogg, Leighton und Bergström haben die Quantenausbeute bei 209.9, 214.4 und 218.4 mμ bei 20° von 1.2 bis 8.5 Atm. gleich 14% und bei 400° gleich 54% gefunden. Ammoniak sensibilisiert die Zersetzung von N_2H_4. In Gegenwart von O_2 bildet sich unter dem Einfluß des

Zn-Funkenlichtes nach Bacon und Duncan N_2, H_2, H_2O und auch NO_2', NO_3', was von anderen Forschern nicht bestätigt werden konnte.

Luyckx fand eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Gefäßgröße, der Lichtintensität, der Beschaffenheit der Oberfläche des Gefäßes (platiniert oder nicht) und vom Druck. Nach L. Gion bildet sich bei der Belichtung einer 4% NH_3-Lösung in H_2O bei 40° NH_4NO_2 bis zu einer bestimmten Konzentration. Vermutlich bildet sich zuerst Ozon in der Dampfphase, das weiter das Ammoniak oxydiert. ZnO und Titanoxyd sensibilisieren diese Reaktion, weil sie die O_3-Bildung begünstigen.

Ammoniak + Äthylen reagieren miteinander im Lichte, wie Berthelot und Gaudechon, Taylor und Emeléus festgestellt haben. Nach Emeleus vereinigt sich auch $CO + NH_3$ zu $HCONH_2$; mit Ätylamin und Methylamin erfolgt auch eine Reaktion. Flüssiges Ammoniak unter 8 Atm. Druck reagiert im UV-Lichte mit metallischem K, Na, Cs unter Bildung von Metallamiden ($MeNH_2$) im Wellenintervall von 270 bis 210 mμ. Allem Anscheine nach treten hier die Metalle als photoaktive Komponenten auf (R. Ogg, Leighton und Bergström).

Die Hydrazinzersetzung wurde von Elgin und Taylor untersucht. Der Zerfall erfolgt nach dem Schema $2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$. Nach Farkas und Hartek bildet sich dabei als Zwischenprodukt das Radikal NH_4 nach der Geichung $NH_3 + H = NH_4$. Weiter können die Sekundärreaktionen $NH_4 + NH_2 = 2NH_3$ und $NH_3 = NH_2 + H$ stattfinden.

H. Bacon und Duncan, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 336 (1934).
J. Bates und Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 771, 2438 (1927).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1169, 1327, 1517, 1690 (1910); **155**, 207 (1912); **156**, 124 (1913).
M. Berthelot, C. R. **82**, 1361 (1876).
Birge und Hopfield, Astroph. Jour. **68**, 257 (1928).
Bonhoeffer und Farkas, Zeit. phys. Chem. **132**, 337 (1928).
A. Coehn und Mitarb., Zeit. Elektroch. **20**, 275 (1914).
J. Davies, Zeit. phys. Chem. **64**, 657 (1908).
Dieke und Hopfield, Zeit. Phys. **40**, 299 (1927).
Elgin und Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 2559 (1929).
Emeléus, Far. Soc. **28**, 89 (1932).
Farkas und Hartek, Zeit. phys. Ch. **25**, 257 (1934).
L. Gion, C. R. **195**, 421 (1932); **196**, 344 (1933).
A. de Hemptinne, Zeit. phys. Ch. **22**, 358 (1897).
L. Kassel und Noyes, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 2495 (1927).
A. Koenig und Brings, Zeit. phys. Chem. 541 (1931).
W. Kuhn, C. R. **177**, 956 (1923); **178**, 701 (1924); Jour. chim. phys. **22**, 321 (1928).
A. Leifson, Astroph. Jour. **63**, 73 (1926).
A. Luyckx, Bull. Soc. chim. Belg. **43**, 117, 160 (1934).
Mellville, Far. Soc. **28**, 885 (1932).
R. Ogg, Leighton und Bergström, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 1754 (1933); **56**, 318 (1934).

R. Pohl, Ann. Phys. **21**, 879 (1906).
W. Regener, Preuß. Ak. 1228 (1904).
Schaafsma und Dieke, Zeit. Phys. **55**, 178 (1929).
Smits und Aten, Zeit. Electroch. **16**, 264 (1910).
H. Sponer, Zeit. Phys. **41**, 611 (1927).
Taylor und Emeléus, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 562, 3770 (1931).
E. Warburg, Ann. Phys. **13**, 464 (1904); Preuß. Ak. 746 (1911); 216 (1912); 872 (1914); 314 (1916).
Weigert, Ann. Phys. **24**, 243 (1904).
E. Wiig und G. Kistiakowsky, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 1801 (1932).
Werner und Beckmann, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 2757 (1932).

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Von M. Berthelot wurde seinerzeit gefunden, daß Stickoxyd unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen in Sauerstoff und Stickstoffoxydul

$$2\,NO \longrightarrow O + N_2O$$

zerfällt. Regener hat den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf diese Reaktion im Warburgschen Differentialapparat studiert und auch eine Zersetzung festgestellt. Die Absorption nach Leifson beginnt bei 226 mμ und ist bandenförmig. Reines Stickstoffoxydul zerfällt in Stickstoff und Stickstoffdioxyd:

$$4\,N_2O \longrightarrow 2\,NO_2 + 3\,N_2.$$

In Gegenwart von Hg-Dampf als Sensibilisator erfolgt die Zersetzung im Licht der Hg-Lampe nach dem Schema:

$$N_2O + Hg \rightarrow HgO + N_2.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Lichtintensität. Der Hg-Dampf löscht die Fluoreszenz von N_2O aus (Manning und Noyes). Mac-Donald, Dhar, Lewis haben die Kinetik der Zersetzung von NO und N_2O untersucht.

Auch eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickstoffoxyden soll im Lichte stattfinden. Ähnliche Befunde wurden auch von D. Berthelot und Gaudechon erhalten. Ob wir es hier mit einem von beiden Seiten erreichbaren photochemischen Gleichgewichte zu tun haben, ist noch nicht nachgeprüft worden.

Nach F. Fischer und Hene wirkt Ozon unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen auf Stickstoff ein. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich im Lichte der Quarzquecksilberlampe zu NO (Chlopin). Auf hohen Bergen konnte O. Baudisch in der Luft NO nachweisen.

Den Gleichgewichtszustand beim Zerfall von NO_2 in NO + O im Hg-Licht haben Dickinson und Baxter, Norrish, Holmes, Daniels untersucht. Die Zersetzung beginnt bei 463 mμ, wo auch eine orange Fluoreszenz auftritt. Die Linie 405 mμ ruft eine grünlichgelbe, die Linie 366 mμ überhaupt keine Lumineszenz hervor. Die

Struktur des Fluoreszenzspektrums ist in beiden Fällen dieselbe, nur liegt im einen Falle das Maximum bei 640 mμ und im anderen bei 590 mμ. Die Quantenausbeute ist dagegen bei 436 mμ fast gleich null, bei 405 mμ etwa 80%, bei 366 mμ etwa 183% und bei 313 mμ etwa 193%. Die Absorption beginnt aber schon bei etwa 600 mμ, erreicht ihr Maximum bei etwa 450 mμ und fällt langsam bis zu 200 mμ ab. Es muß noch bemerkt werden, daß bei Zimmertemperatur ein Gleichgewicht

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

herrscht, wobei bei 27° etwa 80% N_2O_4, bei 64° rund 50% vorhanden sind.

Das N_2O_4 zersetzt sich bei 265 mμ mit einer Quantenausbeute von 40%; bei 366 mμ und 313 mμ ist eine Zersetzung kaum festzustellen.

Verdünnte wäßrige Salpetersäurelösung verändert sich im Licht nicht. Dagegen zersetzt sich die konzentrierte Säure unter Bildung von NO_2, O_2 und Wasser nach dem Schema

$$2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NO_2 + O + H_2O$$

(Scheele (1777), Berthelot (1786), Peaker (1874), Seebeck (1811), Lemoine).

Reynolds und Taylor bestätigen die Befunde von Veley und Manley, daß die Zersetzung der dampfförmigen HNO_3 nach dem Schema $2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NO_2 + O + H_2O$ verläuft und im Dunkeln wieder zurückgeht. Nach Thiele soll $^1/_{10}$ norm. KNO_3-Lösung im Licht KNO_2 bilden.

Die mit Jodkaliumstärke versetzten Kalium-Ammoniumnitratlösungen werden im Lichte blau (Reynolds und Taylor, Baudisch). Norrish und Smith haben die Reaktionen $4\,NO = N_2 + 2\,NO_2$ und $4\,NO + (CN)_2 = 3\,N_2 + 2\,CO_2$ untersucht. Nach Dhar und Mitarbeitern zerfällt $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$ im Sonnenlicht. $NaNO_2$ bildet im Sonnenlicht und in Gegenwart von TiO_2, ZnO, Fe_2O_3 das Nitrat $NaNO_3$. Ähnlich verhalten sich auch NH_3 und seine Salze. (Harris, Carwille, Henri, Mecke, Herzberg, Kondratjew, Holmes, Daniels, Bazzoni u. Waldie).

Moss u. Knapp, Thielard, Lombard, Berthelot und Gaudechon, Baudisch, Krishnan, Gupta, Dhar u. Sanyal, Warburg, Anderson, Villars haben den Mechanismus der Reaktion $KNO_3 = KNO_2 + O$ unter verschiedensten Bedingungen untersucht. Den Verlauf der Reaktion kann man nach Gillam und Morton auch kolorimetrisch verfolgen, indem man α-Naphtylamin-Sulfanilsäure zusetzt, die sich mit Nitrit rot färbt. NH_4NO_2 zerfällt in N_2 und H_2O (Berthelot und Gaudechon).

Das Stickstoffpentoxyd N_2O_5 zersetzt sich im Licht unterhalb

460 mμ. Die Kinetik dieser Zersetzung wurde von Daniels, Holmes, Johnston, Busse, Fazel, Karrer, Norrish, Baxter, Dickinson, Urey, Dawsey, Rice, Brewer, Dhar, Sprenger untersucht. Die Reaktion geht besonders gut in Gegenwart von NO_2 vor sich. Bei 280 und 265 mμ erfolgt die Zersetzung mit der Quantenausbeute von 60%.

Der weiße Salpeteräther wird im Licht gelb (Senebier). Verdünnte HNO_3 wirkt im Licht oxydierend auf die aliphatischen Säuren, Aldehyde und Ketone. Zur Beschleunigung werden Fe$^{\cdots}$-Salze zugesetzt. HNO_2 oxydiert CH_3COOH zu HCN, CH_2O und anderen Produkten (Benrath).

Amylnitritdampf soll nach Tyndall einen Nebel von Amylnitrat geben. p-Methylnitramin des Dinitro-3,5-Toluols spaltet im Lichte NO_2 ab, das an das N-Atom gebunden ist. Ähnlich verhalten sich die rauchlosen Pulver (Reverdin).

CH_3

NO_2 NO_2

N NO_2 CH_3

Kaliumnitrit KNO_2 mit Formaldehyd ergibt in ultraviolettem Licht formhydroxamsaures Kalium, das sich weiter zersetzt:

$$KNO_2 + CHOH \longrightarrow HC(OH) : (NOK) + H_2O.$$

Es bilden sich dabei N_2O, NH_3, Methylamin und ein Öl, das sich als ein Alkaloid vom Charakter des Nikotins herausstellte; d. h. es lassen sich aus einfachen anorganischen Reaktionskomponenten, wie Sauerstoffverbindungen von Stickstoff und Formaldehyd, komplizierte organische Verbindungen des Pflanzenreiches aufbauen.

Über die Nitratassimilation bei Pflanzen s. S. 712.

Nitritester und Nitrosylchlorid (NOCl) zersetzen sich im Licht. Ammoniak oxydiert sich im Licht in Gegenwart von Sauerstoff zu $(NH_4)NO_2$ bzw. zu $(NH_4)NO_3$. Man kann sich diesen Vorgang in folgender Weise vorstellen (Bieber, Berthelot und Gaudechon):

$$NH_3 + O \longrightarrow NH_2OH \text{ (Hydroxylamin)}$$
$$2\,NH_2OH + O \longrightarrow (NH_4)NO_2 + H_2O.$$

In der Atmosphäre findet man NH_4NO_3, NH_4NO_2, NH_3, H_2, N_2 und O. Es kann sich anfangs NH_3 bilden, das weiter durch O, eventuell O_3 oxydiert wird. Auf den Höhen von Coppana Margheritte (4650 m) konnte O. Baudisch eine Reihe interessanter Reaktionen feststellen, z. B. die Bildung von NO, $NO + CH_2O \longrightarrow$ Hydroximsäure. $KNO_3 + KJ$ bläut Stärke in wenigen Minuten.

Nitroglyzerin und andere explosive Nitroverbindungen zersetzen sich im ultravioletten Licht in CO_2, CO, N_2, N_2O, NO. Die Zersetzung geht derart schnell und glatt vor sich, daß man sie zur Prüfung verschiedener Pulversorten verwenden kann (D. Berthelot und Gaudechon).

Anderson, Jour. Amer. Ch. Soc. **76**, 797 (1924).
O. Baudisch, Ber. Ber. **44**, 1009 (1911); **45**, 1771 (1912).
Baxter und Dickinson, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 109 (1929); **50**, 774 (1928); **49**, 774 (1927).
Bazzoni und Waldie, Jour. Frankl. Inst. **197**, 56 (1924).
A. Benrath, Jour. prok. Ch. **84**, 324 (1911).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **152**, 522 (1911); **150**, 1517 (1910).
M. Berthelot, C. R. **82**, 1360 (1876).
W. Bieber, Ann. Phys. **39**, 1334 (1912).
Brewer, Jour. Amer. Ch. Soc. **46**, 1403 (1924).
Busse und Daniels, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 1257 (1927).
Carwille, Astroph. Jour. **67**, 184 (1928).
Daniels und Johnston, Jour. Amer. Ch. Soc. **43**, 72 (1921).
N. Dhar und Mitarb., Jour. phys. Ch. **29**, 926 (1925); Zeit. anorg. Ch. **159**, 103 (1926); Zeit. Elektroch. **31**, 255 (1925); Nature **133**, 213 (1934).
Mac-Donald, Jour. Chem. Soc. 1 (1928).
Fazel und Karrer, Jour. Amer. Ch. Soc. **48**, 2837 (1926).
Gillam und Morton, Jour. Soc. Ch. Indus. **46**, 415 (1927).
Griffith und Norrish, Proc. Roy. Soc. **135**, 69 (1932).
Harris, Proc. Nat. Ak. Wash. **14**, 690 (1928).
V. Henri, Nature **125**, 202 (1930).
Herzberg, Erg. Ex. Naturw. **10**, 257 (1931); Zeit. phys. Ch. **10**, 189 (1930).
H. Holmes und F. Daniels, Jour. Am. Ch. Soc. **56**, 630 (1934).
Kondratjew, Zeit. phys. Ch. **7**, 70 (1930).
Krishnan u. Guha, Curr. Sci. **2**, 476 (1934). Verg. Narayanswamy, Far. S. **31**, 1410 (1935).
Leifson, Astroph. Jour. **63**, 73 (1926).
Lemoine, C. R. 93 (1881).
Lewis, Nature **121**, 492 (1928).
Lombard, C. R. **150**, 228 (1910).
Mecke, Zeit. phys. Chem. **7**, 127 (1930); Naturw. **17**, 996 (1929).
Moss und Knapp, Jour. Soc. Ch. Indus. **44**, 453 (1925).
Norrish und Mitarb., Far. Soc. **24**, 620 (1928); Natuıe **119**, 123 (1926); Jour. Ch. Soc. 761 (1927); 1158, 1611 (1929).
Peaker, Phot. Korresp. 62 (1866).
Regener, Preuß. Ak. 1228 (1904).
Reynolds und Taylor, Jour. Ch. Soc. **101**, 131 (1912).
Reverdin, Bull. Soc. Chim. Fr. 13/14, 485 (1912).
G. Sprenger, Zeit. phys. Chem. **136**, 49 (1928).
Thielard, Ber. Ber. **40**, 4913 (1907).
M. Thiele, Zeit. angew. Ch. **22**, 2472 (1909); Ber. Ber. **40**, 4914 (1907).
Tyndall, Jahresb. Ch. **108** (1868).
Urey, Dawsey und Rice, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 3190 (1929).
Veley und Manley, Phil. Trans. **191**, 365 (1898).
Villars, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 326 (1927).
E. Warburg, Preuß. Ak. 1228 (1904); 1228 (1918).

Verschiedene Stickstoffverbindungen.

Ammoniumoxalat $(NH_4)_2C_2O_4$ zersetzt sich langsam im Licht (Gillot, Thiele).

Ammoniumrhodanid NH_4CNS in konzentrierter wäßriger Lösung wird rot. Vermutlich entsteht dabei Persulfozyanat $H(CNS)_3$ (Liesegang). Bhatnagar, Dunnicliff und Ali haben die Reaktion untersucht.

Lithiumimid Li_2NH zerfällt im Sonnenlicht in Nitrid und Amid nach der Gleichung

$$2\,Li_2NH \longrightarrow Li_3N + LiNH_2$$

(Dafert und Micklauz).

Schwefelverbindungen N_4S_4, N_2S_5, $(NH_4)_2S$ und andere scheinen mehr oder weniger lichtempfindlich zu sein, sind aber noch nicht näher untersucht worden.

Wasserstoffstickstoffsäure HN_3 zerfällt nach Gleu in Gegenwart von H_2SO_4 primär nach dem Schema $HN_3 = NH + N_2$ (ähnlich den Diazoverbindungen); sekundär bildet sich $NH + H_2O = NH_2OH$ und Spuren von NH_3. In Gegenwart von HCl erfolgt noch folgende sekundäre Umsetzung $NH + HCl = NH_2Cl$ und $NH_2Cl + 2\,HCl = NH_4Cl + Cl_2$. Hydroxylamin oxydiert sich noch zu HNO_3. In alkalischer oder neutraler Lösung bilden sich N_2, H_2, $NH_2\,OH$, NH_3, N_2H_4. Der Temperaturkoeffizient ist 1,13. Nach Beckmann und Dickinson zersetzt sich die Säure im äußersten Ultraviolett bis zu 27% in N_2 und H_2, das übrige in NH_3, N_2. Die Quantenausbeute bei 199 $m\mu$ beträgt 300%. Wirken alle Strahlen des Al-Funkens, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration von HN_3.

Das Natriumazid NaN_3 zerfällt im Lichte proportional der Lichtintensität; der Zerfall beginnt bei 405 $m\mu$ (Müller und Bruns). (Über Silberazid s. S. 440.)

Ammoniumsulfat zersetzt sich im Licht (Thiele).

Das rotbraune Trikalziumamid wird im Licht schwarz, indem es Kalziumimid mit Kalziumhydrid bildet (Dafert und Micklauz):

$$Ca_3(NH_2)_3 = 2\,CaNH + CaH_2.$$

Beckmann und Dickinson, Jour. Am. Ch. Soc. **50**, 1870 (1928); **52**, 124 (1930).
Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. **156**, 1243 (1913); **150**, 1517 (1910).
Bhatnagar, Dunnicliff und Ali, Indian Jour. Ch. S. **4**, 229 (1929).
F. Dafert und R. Micklauz, Monatsh. f. Chem. **33**, 63 (1912); Wien. Akad. Ber. **118**, II. (1909).
Gillot, Bull. Acad. roy. de Belge S. 744 (1900).
K. Gleu, Ber. Ber. **61**, 702 (1928).
Liesegang, Phot. Arch. **34**, 145, 177 (1893).
Müller und Bruns, Jour. ch. Phys. **1**, 482 (1933).
H. Thiele, Zeit. ang. Chem. **22**, 2772 1909).

Vanadium, Niob, Tantal.

Vanadiumsaure Alkalisalze färben sich in Gegenwart von organischen Stoffen im Licht grün bis blau. Auf Papier werden sie schieferfarben; Leim machen sie unlöslich (Gibbons). Das Gemisch von Ameisensäure und Ammoniumvanadat ist sehr lichtempfindlich und wird blau (Liesegang).

Vanadiumchlorür auf Gelatinepapier ergibt nach dem Exponieren Lichtbilder, die mit Hilfe der aromatischen Amine getont werden können; sehr lichtempfindlich ist das Vanadiumsalz bei Zusatz von Weinsäure (Weinsäure-Kalium-Vanadiumsalz); auch das phosphorsaure Salz zeigt eine merkliche Lichtempfindlichkeit (Lumière). Weiße Kristalle des Piperidinvanadats werden im Licht braunschwarz (O. Baudisch und Gates).

Eine praktische Verwendung und Verbreitung in der Photographie haben die Vanadiumsalze bisher nicht erhalten.

Über die Lichtempfindlichkeit von Niob- und Tantalsalzen und ihren Verbindungen sind bisher keine Versuche gemacht worden.

O. Baudisch u. F. Gates, Chem. Zeit. **57**, 386 (1933); J. Am. Ch. Sk. **56**, 373 (1934).
Gibbons, Phot. Arch. S. 210 (1893).
Liesegang, Jahresber. f. Chem. S. 171 (1874).
A. u. L. Lumière, Eders Jahrb. f. Phot. S. 65 (1895).

Phosphor.

Phosphor selbst und manche seiner Verbindungen sind lichtempfindlich. Über die Lichtempfindlichkeit der meisten Verbindungen wissen wir nichts; es ist nicht ausgeschlossen, daß bei sehr intensivem Licht oder bei Einwirkung ultravioletter Strahlen auch die meisten sogenannten lichtbeständigen Verbindungen sich als lichtempfindlich erweisen. Irgendwelche praktische Verwendung haben die Phosphorverbindungen nicht; ein theoretisches Interesse können sie aber doch beanspruchen.

Gelber Phosphor.

Der gelbe wachsartige Phosphor P_4 verwandelt sich im Licht unter Einwirkung der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen unter Entwicklung von 4400 cal in die beständige rote Form (auch P_4) (Böckmann (1800), Parrot (1800), Draper, Rhuland, Seebeck, Giran). Diese Umwandlung vollzieht sich auch unter Wasser, Alkohol, Äther, Wasserstoff, Stickstoff, im Vakuum (A. Vogel), unter Olivenöl, Terpentinöl, Steinöl (Brugnatelli), bei niedriger Temperatur bis -14^0 und ganz trocken (Schrötter). Auch in CS_2 gelöster gelber Phosphor

erleidet im Licht eine Umwandlung (Lallemand 1870) und ergibt ein scharlachrotes Pulver. Zusatz von PBr_3 befördert diesen Prozeß stark (Pedler). Das Maximum der Wirkung tritt im Violett auf. Die Wirkung beginnt im Blau und endet im Anfang des Ultravioletts. Bei -190^0 konnte man noch Rotfärbung konstatieren (Stock, Schrader und Stamm). Bei 200^0 ist der Phosphordampf gegen Licht empfindlich. Im Kardioidultramikroskop konnte Siedentopf das Entstehen einer kolloidalen gelben Phase des gelösten Phosphors, die allmählich in die rote Form überging, feststellen.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Phosphortrioxyd P_4O_6, das vorher einer Destillation unterworfen wird, wird im Lichte rot (vgl. Abegg). Phosphorpentoxyd zeigt nach starker Belichtung eine Phosphoreszenz; besonders lebhaft phosphoresziert es bei -180^0 (Ebert-Hoffmann). Wir haben hier den kombinierten Fall einer Lichtleuchtreaktion.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3 zersetzt sich im ultravioletten Licht in Wasserstoff und roten Phosphor (Smits und Aten). Nach Mellville besitzt PH_3 vier schwache diffuse Banden bei 228, 229, 232 und 236 mμ. Das Kontinuum erstreckt sich bis 185 mμ, es beginnt schon bei 225 mμ. Als Lichtquelle diente ein starker Zn-Al-Bogen von 1 Ampere bei 3000 Volt. Die Zersetzung erfolgt nach dem Schema $4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2$. Die Quantenausbeute ist vom Druck unabhängig, ändert sich aber mit der Gefäßgröße von 49 bis 56%. Auch die Oxydation dieser Verbindung wurde untersucht. Die selbstentzündliche flüssige Form P_2H_4 ist auch lichtempfindlich und zersetzt sich im Licht an der belichteten Oberfläche in den festen gelben Phosphorwasserstoff P_4H_2 (oder $P_{12}H_6$) und den gasförmigen PH_3 nach der Gleichung $5\,P_2H_4 = 6\,PH_3 + P_4H_2$. Nach Hackspill gibt es noch eine feste Form P_5H_2 (Thénard, A. Vogel, A. Hoffmann, Leverrier). Nach D. Berthelot und Gaudechon soll PH_3-Gas im Lichte der Quarzlampen die Nadeln des gelben Phosphors abscheiden. Der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 zersetzt sich im Gebiet von 300 bis 250 mμ.

Schwefelverbindungen des Phosphors.

Phosphor bildet mit Schwefel eine Reihe von Verbindungen P_3S_6, P_4S_7, P_4S_3 und P_2S_5. P_2S_3 existiert als selbständige Verbindung nicht, sondern stellt ein Gemisch von P_4S_3 und P_4S_7 dar. Alle diese Verbindungen verändern sich im Licht auf unbekannte Weise (Böttger, Wicke). Es sollen sich nach Dervin dabei P_2S_4 und P_8S_{11} bilden.

Eine Lösung von Schwefel, Schwefelphosphor und Jod in CS_2 erleidet im Sonnenlicht eine Veränderung, indem sich gelber und roter Phosphor bilden (Boulouch).

Andere Verbindungen des Phosphors.

Gelber Phosphor, in konzentriertem Ammoniak belichtet, ergibt eigentümliche schwarze Produkte (schwarzer Phosphor; Flückiger).

Phosphor, mit Jod in CS_2 gelöst, gibt im Licht einen prachtvollen roten Niederschlag von Phosphorsubjodür P_4J (Boulouch).

Gelber Phosphor.

Böckmann, Scherers Jour. Chem. **5**, 243 (1800).
Brugnatelli, Schweigg. Jour. **7**, 98 (1813).
Draper, Memoires Scientific. 339 (1843).
Giran, Zeitschr. phys. Chem. **50**, 489 (1904); C. R. **136**, 677 (1903).
Lallemand, Fortschr. Phys. 400 (1870).
Parrot, Voigts Magazin f. d. neuest. Zust. d. Naturk. **4**, 121 (1800).
Pedlers Handb. d. anorg. Chem. v. Abbeg **3**, Abt. III, 382 (1907).
Rhuland, Schweigg. Jour. **9**, 229 (1813).
Schrötter, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **1**, 130 (1848); **2**, 441 (1849); **8**, 241 (1852); **9**, 414 (1852).
Seebeck, Eders Handb. 94 (1906).
A. Stock, Schrader und Stamm, Ber. Ber. **45**, 1514 (1912).
A. Vogel, Schweigg. Jour. f. Chem. u. Phys. **8**, 404 (1812).

Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Abbeg, Handb. d. anorg. Chem. **3**, Abt. III, 421 (1907).
Ebert-Hoffmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 80 (1900).

Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

D. Berthelot und H. Gaudechon, C. R. **156**, 1243 (1913).
A. Hoffmann, Ber. Ber. **7**, 531 (1874).
Leverrier, Ann. d. Chim. **60**, 174 (1806).
Mellville, Proc. Roy. Soc. **139**, 541 (1933); Nature **129**, 546 (1932); Jour. chem. Phys. **2**, 739 (1934).
A. Smits und A. Aten, Zeitschr. Elektroch. **16**, 264 (1910).
Thénard, Eders Handb. 152 (1906).
A. Vogel, Schweigg. Jour. Chem. Phys. 404 (1812).

Schwefelverbindungen des Phosphors.

Böttger, Eders Handb. 152 (1906).
Boulouch, C. R. **138**, 363 (1904).
Dervin, C. R. **138**, 365 (1904); Chem. Zentralbl. I, 784 (1904).
Wicke, Eders Handb. 152 (1906).

Andere Verbindungen des Phosphors.

Boulouch, Rev. de sc. photogr. 350 (1906).
Flückiger, Ann. Pharm. **230**, 159 (1881).

Arsen.

Arsen besteht ähnlich dem Phosphor in mehreren Formen, einer gelben, sehr unbeständigen und phosphoreszierenden, sowie einer Reihe von schwarzen und grauen metallischen Formen. Die gelbe Form bildet sich durch Destillation der gewöhnlichen Form bei etwa 800—900° und Kondensierung bei der Temperatur der flüssigen Luft oder bei schnellem Abkühlen. Beim Belichten (wirksam sind die violetten und ultravioletten Strahlen) verwandelt sie sich unter Freiwerden von 4900 cal in die schwarze Form (G. Link). Die Lichtwirkung ist am größten bei — 65°; bei — 190° ist sie noch beträchtlich (H. Erdmann und M. v. Unruh, Giran, Stock und Siebert). Die Lösung der gelben Form in CS_2 scheidet im Licht die unlösliche graue Form aus (Haenny). Jod wirkt beschleunigend. Beim Zusatz von Schwefel zu der Lösung scheiden sich unlösliche, orangefarbene Produkte von veränderlicher Zusammensetzung (As_2S, AsS... bis As_6S_5) aus. Diese Photoverbindungen sind anderer Zusammensetzung als die, die man durch Erwärmen eines As + S-Gemisches erhält.

Oxydation von metallischem Arsen.

Schönbein (1850) hat beobachtet, daß das Licht die Oxydation von met. Arsen beschleunigt. Chastaing fand, daß die Oxydation von met. As in verdünnter KOH durch rotes Licht beschleunigt, durch violettes verzögert wird. Der Arsenspiegel oxydiert sich im Sonnenlicht nur bei Luftzutritt und bei Anwesenheit von Wasserdampf hauptsächlich zu As_2O_3. In ganz trocknem Zustande und in H_2-atmosphäre bleibt er unverändert (Panzer). Mit H_2O erhält man im Sonnenlichte arsenige Säure (Calcagni).

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Arsenigsaures Natrium Na_2HAsO_3, mit Zitronen-, Oxal- oder Ameisensäure auf Papier aufgetragen, wird im Licht gelbbraun (Liesegang). Arsenige Säure mit Kohle oxydiert sich auch im Licht (Chastaing). Arsentrioxyd verwandelt sich im Licht im Vakuum oder bei Abwesenheit von O_2 in As_2O_5 + metallisches As nach der Gleichung $5\,As_2O_3 + \text{Licht} = 3\,As_2O_5 + 4\,As$. Wirksam sind die ultravioletten Strahlen. PbO wirkt wie ein Übertragungskatalysator (Reißaus).

Arsenwasserstoff AsH_3.

Der gasförmige Arsenwasserstoff scheidet im Licht metallisches Arsen aus (A. Vogel). D. Berthelot und H. Gaudechon haben den Zerfall von AsH_3 im Lichte der Quarzlampe beobachtet. Ähnliche qualitative Versuche haben auch Smits und Aten angestellt.

Realgar As_2S_2 und As_2O_3.

Le Sage hat im Jahre 1803 beobachtet, daß die chinesischen Figürchen aus rotem japanischem Realgar sich trüben und gelb werden. Es handelt sich hier um eine Änderung des Molekularzustandes. Eine ähnliche Veränderung erleidet auch das durch Sublimation von Realgar erhaltene kristallinische Arsenikrubin. Realgar ist eine Verbindung des zweiwertigen Arsens und wird auch Sandarak genannt. Die Koagulation von kolloidalem As_2S_3 wird durch Licht (Sonne) befördert (Jorissen, Woudstra, Galezki).

Literaturübersicht.

H. Erdmann und M. v. Unruh, Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 437 (1902).
Giran, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 489 (1904).
Ch. Haenny, Helv. Acta chim. **13**, 725 (1930).
G. Link, Ber. Ber. **32**, 881 (1899).
Stock und Siebert, Ber. Ber. **37**, 4572 (1904); **38**, 966 (1905).

Oxydation von met. Arsen.

G. Calcagni, Gaz. chim. ital. **65**, 558 (1935).
Chastaing, Ann. chim. phys. **11**, 145 (1877).
Panzer, Verhandl. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte (1902); Chem. Zentralbl. II, 821 (1903).
Schönbein, Ch. Fortschr. Phys. 522 (1850).

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Chastaing, Ann. chim. phys. 145 (1877).
Liesegang, Photochem. Studien **1**, 48 (1894).
Reißaus, Zeit. angew. Ch. **44**, 259 (1931).

Arsenwasserstoff AsH_3.

D. Berthelot und H. Gaudechon, C. R. **156**, 1243 (1913).
A. Smits und Aten, Zeitschr. Elektroch. **16**, 264 (1910).
A. Vogel, Jour. f. prakt. Chem. **6**, 347 (1872).

Realgar As_2S_2 und As_2O_3.

Galezki, Kolloid Zeit. **10**, 149 (1912).
Jorrissen und Woudstra, Kolloid Zeit. **8**, 8 (1911); **10**, 280 (1912).
Le Sage, Scherer, Allg. Jour. Chem. **10**, 115 (1803); Tillochs, Phil. Mag. **13**, Nr. 49, 42.

Antimon.

Über die photochemischen Eigenschaften des Antimons wissen wir fast gar nichts. Schönbein fand, daß die Oxydation des metallischen Antimons durch das Licht beschleunigt wird. Rotspießglanzerz (Antimonblende Sb_2S_2O) wird im Licht undurchsichtig. Salzsaure und weinsaure Lösungen von Sb_2O_3 werden photochemisch oxydiert. Das photochemische Absorptionsgebiet erstreckt sich von 364 bis 238 $m\mu$. Als Zwischenprodukte bildet sich ein Peroxyd (Brüll).

Der Antimonwasserstoff SbH_3 bildet in Gegenwart von Schwefeldampf im Licht Schwefelantimon Sb_2S_3 und H_2S (Spiller).

Antimon bildet auch eine Reihe von Modifikationen, mitunter auch eine gelbe, die beim Belichten bei — 180° in eine schwarze Modifikation übergeht (Stock, Guttmann, Siebert).

D. Jäger hat beobachtet, daß das natürliche Schwefelantimon im Licht seine Leitfähigkeit ändert. Diese Eigenschaft kommt nach J. Olie jr. auch dem künstlich hergestellten Sb_2S_3 zu. Ein geringer Verlust an Schwefel macht es lichtunempfindlich.

Antimonwasserstoff SbH_3 soll nach Smits und Aten im Licht zerfallen, ebenso auch in geringen Mengen aus seinen Bestandteilen sich bilden.

W. Brüll, Zeitschr. f. anorg. Ch. **217**, 401 (1934).
J. Olie jr., Chem. Zentralbl. I. 1536 (1912).
Schönbein, Fortschr. d. Phys. S. 522 (1850).
Spiller, Fortschr. d. Phys. S. 621 (1867).
Stock und Guttmann, Ber. Ber. **37**, 898 (1904).
Stock und Siebert, Ber. Ber. **38**, 3837 (1905).
A. Smits und A. Aten, Zeitschr. f. Elektrochemie. **16**, 264 (1910).

Wismut.

Schon J. Senebier (1782) machte die Beobachtung, daß Wismuttrioxyd Bi_2O_3 und das basische Wismutnitrat $Bi(OH)_2NO_3$ im Licht sich dunkel färben. Wittstein fand dagegen, daß das ganz reine basische Wismutnitrat im Lichte keine Veränderung erleidet, sondern erst, wenn es auf Papier aufgetragen wird. Schneider behauptet, daß die Lichtempfindlichkeit des Bi_2O_3 auf die Verunreinigung durch Ag-Salze zurückzuführen ist. Nach Deichler soll beim Abkühlen bis auf 300° erhitzter sogenannter Wismutsäure eine allotrope goldgelbe Modifikation von Bi_2O_3 entstehen, die durch Sonnenlicht in die gewöhnliche übergeführt wird.

Das thioessigsaure Wismut $Bi(CH_3COS)_3$ wird im Lichte braun (Tarugi). Die Lösung der Wismutsalze in Alkalitartratlösung scheidet im ultravioletten Licht metallisches Bi aus. Diese Reaktion ist sehr lichtempfindlich (Volmar).

Das Nylandersche wismuthaltige Reagens wird im ultravioletten Lichte zu metallischem Wismut reduziert (Hertel).

$BiCl_3$, auf Papier aufgetragen, färbt sich rasch braun. Im Dunkeln verschwindet die Färbung. Zusatz von Oxalsäure, Leim, Zucker und anderen organischen Stoffen steigert die Lichtempfindlichkeit von $BiCl_3$ bedeutend (Liesegang).

Das Oxychlorid BiOCl wird im Licht dunkel, wobei seine Farbe im Dunkeln nicht verschwindet (Herz). Bi-Oxalat, $Bi(OH)_3$, $BiONO_3$,

Bi-tartrat, $BiBr_3$, $Bi(CNS)_3$ werden nach etwa 3-tägiger Belichtung im starken tropischen Sonnenlicht verändert (Sanyal und Dhar).

Deichler, Zeit. anorg. Chem. **20**, 81 (1899).
Hertel, Eders Jahrb. f. Phot. S. 77 (1905).
W. Herz, Zeit. anorg. Chem. **36**, 346 (1903).
Liesegang, Eders Jahrb. f. Phot. S. 49 (1894); Arch. f. wiss. Phot. **2**, 111.
Sanyal u. Dhar, Zeit. anorg. Chem. **128**, 212 (1923).
Senebier, Chemische Lichtwirkungen, Genf (1782), Deutsche Ausg. (1785); Mem. Phys. Chem. III. S. 189.
Tarugi, Eders Jahrb. f. Phot. S. 377 (1898).
M. Volmar, Bull. Soc. chim. S. 1250 (1923).
Wittstein, Repert. Bd. 74, S. 243; vgl. auch Klaproth und Buch, Brandes Arch. Bd. 24, S. 341; und Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 76 (1881); **44**, 23 (1891).

Vierte Gruppe.

Silizium.

Silizium bietet sehr wenig Verbindungen, an denen wir seine photochemischen Eigenschaften untersuchen könnten, und es sind auch fast keine Untersuchungen in dieser Richtung gemacht worden. Die Wände der Quarzlampe werden langsam trübe. Ob das von der Wärme oder von der Lichtwirkung herrührt, ist noch unentschieden. Eine starke weiße Trübung entsteht während der Bearbeitung des Quarzes im Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse. Hier könnte ein Peroxyd sich bilden.

Nach Besson oxydiert sich Siliziumchloroform $HSiCl_3$ im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff zu Si_2Cl_6O.

Nach Berthelot und Gaudechon soll SiH_4 im Lichte zerfallen. Es wäre sehr erwünscht, einwandfrei festzustellen, ob hier tatsächlich eine photochemische Wirkung vorliegt, weil diese Verbindung abgesättigt ist und demzufolge lichtbeständig sein müßte. Die Silikate verändern im Licht mehr oder weniger stark ihre Farbe. Welchen photoaktiven Komponenten das zuzuschreiben ist, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Nach Erdmann verdunkelt sich der Amazonenstein (grüner Feldspat) im Licht.

Nach Plinius bleichen die Smaragde aus. Saphirblaue Achate verändern ebenfalls ihre Farbe (Durembley du May).

Die künstlichen Silikate, die Gläser, verändern sich auch im Licht, indem sie eine gelbliche, grünliche, violette Färbung annehmen. Diese Erscheinung wurde schon von Faraday und vielen anderen Forschern beobachtet. Avery, Crookes, Fischer zeigten, daß die Mn-haltigen Gläser sich violett färben. Bei starkem Erwärmen werden sie wieder farblos (Montenne). Die Violettfärbung ist proportional dem Mn-Gehalt (Ron Aiken Gortner). Gefäße, die Radiumlösungen enthalten, färben sich schnell tief braun oder tief violett. Die Kaligläser

sind am beständigsten. Die Ursache dieser Erscheinung ist dieselbe wie die bei Färbung des Steinsalzes oder des KBr (s. S. 161).

Si + H_2O im Sonnenlicht ergibt $SiH(OH)_3$ (Calcagni).

Avery, Chem. Zentralbl. II, 947 (1905).
Besson, Compt. rend. **148**, 1192 (1909).
Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. **156**, 1243 (1913).
G. Calcagni, Gaz. chim. ital. **65**, 558 (1935).
Crookes, Proc. Roy. Soc. **74**, 524 (1905).
Doelter, Wien. Monatshefte, **30**, 179 (1909).
Durembley du May, Beib. Annal. Phys. Chem. S. 147 (1887).
Erdmann, Naturforscher. S. 412 (1882).
Faraday, Pogg. Annal. **24**, 387 (1823).
F. Fischer, Phys. Zeitschr. **6**, 217 (1905).
Gortner, Amer. Ch. J. **39**, 157 (1908), Ber. Ber. **38**, 946 (1905).
Klemm, Ch. Ztg. **58**, 1002 (1934).
Montenne, Chem. Weekbl. **4**, 296 (1907).

Zinn.

Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen: die des zweiwertigen Zinns, die Stannosalze, und die des vierwertigen, die Stannisalze. Im Licht erfolgt die Oxydation der Stannoverbindungen zu Stanniverbindungen (also $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$).

Zinnchlorür $SnCl_2$ erleidet im Licht und im Dunkeln eine Autooxydation. Die Absorption beginnt bei 300 mμ. Mit HCl bilden sich H_2SnCl_3 und H_2SnCl_4 (Harius).

Nach den qualitativen Untersuchungen von Liesegang oxydiert sich Zinnbromür $SnBr_2$ im Licht zu $SnBr_4$. Tränkt man geleimtes Papier mit wäßriger $SnBr_2$-Lösung, so erhält man nach dem Exponieren unter dem Negativ kein sichtbares Bild. Man kann es aber durch $AgNO_3$-Lösung entwickeln. Die unbelichteten Stellen werden dunkelbraun, weil das Stannobromür das Silbernitrat zu metallischem Silber reduziert; an den belichteten Stellen, wo sich das Stannibromid gebildet hat, erfolgt keine Reduktion des Silbers, und die Stellen bleiben weiß. Man erhält auf diese Weise wieder ein Negativ. Man kann zum Entwickeln auch beliebige andere Metallsalze verwenden, die durch Stannosalze reduziert werden, z. B. Gold-, Platin- und Palladiumsalze. Ameisensäure, Milchsäure, arsenigsaures Natrium verstärken das Bild. Nimmt man dagegen organische Entwickler, z. B. salzsaures p-Amidophenol, so erhält man ein braunes Positiv, weil diese Salze durch das im Licht sich bildende Stannisalz oxydiert und dunkel gefärbt werden. Durch Auswaschen wird das Bild fixiert.

Die Dämpfe von $SnCl_2$, $SnBr_2$, SnJ_2 zeigen eine eigentümliche fleckenähnliche Absorption; im Lichte zersetzen sie sich allmählich (Trivedi). Die Stannosalze der organischen Säuren sind ähnlich dem $SnBr_2$ lichtempfindlich. $Sn(NO_3)_2$ ist sehr wenig lichtempfindlich. Das amorphe

Zinnjodür SnJ_2 verwandelt sich im Licht in die kristallinische Modifikation (Warden, Freundler und Laurent). $SnCl_4$ + Na — Dampf lumineszìert stark (Ogg u. Polaniji).

Liesegang, Phot. Arch. S. 317 (1893); Eders Jahrb. f. Phot. S. 51 (1849); Photoch. Studien. I. S. 11 (1894).
Warden, Chem. Zentralbl. S. 456 (1897).
R. Harius, Zeit. Journ. phys. Ch. **37**, 375 (1933).
H. Trivedi, Curr. Sc. **1**, 379 (1933).
Freundler und Laurent, Comp. rend. **179**, 1049 (1924).
R. Ogg und Polanyi, Far. Soc. **31**, 1382 (1935).

Blei.

Bleifolien liefern bei der Belichtung deutliche Bilder, die durch Quecksilberdämpfe entwickelt werden können (Watterhouse). Das Licht fördert die Oxydation des metallischen Bleis durch Sauerstoff (Schönbein).

Bleioxyd PbO.

Gelbes Bleioxyd PbO, besonders auf nassem Wege erzeugtes, wird im Licht weiter oxydiert und bildet schließlich Mennige Pb_2PbO_4 (oder verkürzt Pb_3O_4). Die Farbe ändert sich allmählich von gelb durch gelbbraun bis braunrot. Es bildet sich während der Belichtung vermutlich eine Reihe von Plumbaten (Schönbein, Becquerel, Kassner). Rotes Licht wirkt dabei stärker als violettes (Davy). Die Gegenwart von Alkali beschleunigt den Prozeß (Levol). Der Vorgang ist so zu deuten, daß das zweiwertige Blei in das vierwertige übergeführt wird, und daß dieses mit dem vorhandenen zweiwertigen Pb verschiedene Plumbate bildet. Mehrjährige Versuche über diese Reaktion wurden von G. Kassner angestellt. Somit stellt Mennige für das sichtbare Licht eine beständige Form dar, was für die Malerei von Bedeutung ist. Die Veränderung von PbO im Licht hat auch Renz untersucht.

Bleisuperoxyd PbO_2.

Das braune Bleisuperoxyd wird im Lichte heller, scheinbar bildet sich hier auch Mennige (Schoenbein, Becquerel).

Bleisulfid PbS.

Das schwarze Bleisulfid entfärbt sich im Licht unter Bildung von weißem $PbSO_4$ (Steinheil, Schönbein). Feuchtigkeit fördert den Prozeß. Im Dunkeln bleibt das Salz unverändert.

$PbCl_2$.

Bei langer und intensiver Belichtung an der Luft oder unter Wasser verändert sich die Farbe in graugelb, dann grün, schließlich in schwarz-

grün (Lorenz). Durch HNO_3-Einwirkung erfolgt keine Aufhellung; scheinbar handelt es sich hier um Photohaloide. Die Art der Fällung von $PbCl_2$ spielt dabei eine große Rolle (Renz). In Äther hat Puxeddu nur eine geringe Veränderung bei langer Belichtung erhalten.

Andere Salze.

$PbCO_3$, Pb-Oxalat, Pb-Benzoat, $Pb(CNS)_2$, Pb-Tartrat verfärben sich bei 85-stündiger Belichtung im tropischen Sonnenlicht (Sanyal und Dhar). Pb $(C_2H_5)_4$ unter 280 mμ ergibt freie C_2H_5-Radikale (Prileshajeva und Terenin).

Komplexe Sulfidsalze.

Die Lösung von Bleisalzen mit Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ scheidet im Licht einen roten Niederschlag ab. Er hat eine komplizierte Zusammensetzung und enthält je nach dem angewandten Salz folgende Polysulfide $PbS \cdot PbCl_2$, $3\,PbS \cdot 2\,PbCl_2$, oder $PbS_2 \cdot J$, $PbS_2 \cdot PbJ$ (K. Hoffmann und V. Wölfl).

Über den Mechanismus der Zersetzung wissen wir nichts. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das primäre Stadium der Reaktion in der Zersetzung des Thiosulfates im Licht unter Bildung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff besteht, und daß die Bildung der Bleisulfide eine sekundäre Reaktion darstellt.

Jodblei PbJ_2.

Wird Jodblei in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft belichtet, so scheidet es freies Jod aus und bildet PbO und etwas $PbCO_3$ (Schönbein, Roussin, Schmidt, Chastaing, Eder, Valenta). Es ist zu vermuten, daß hier ein ähnlicher Prozeß wie bei der Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff vorliegt. Gibt man Stärke dazu, so färbt sie sich durch das frei gewordene Jod blau. Lüppo-Cramer stellte Gelatine-Jodbleiemulsionen her, die mit Stärke oder Silber-Methollösung entwickelt werden konnten. Eine technische Verbreitung hat dieses Verfahren nicht erhalten.

Bleibromid $PbBr_2$.

Das Bleibromid zersetzt sich ebenfalls im Licht unter Freiwerden von Brom (Wells). Reines Salz wird im Licht bei Anwesenheit wie auch bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Freiwerden von Brom dunkel. Dies läßt darauf schließen, daß wir hier eine direkte Spaltung in Pb und Br_2 vor uns haben. Die Zersetzung erfolgt in Kristallen wie auch in geschmolzenem Zustand (Norris).

Bleiazid $Pb(N_3)_2$.

Die explosiven, farblosen, glänzenden Nadeln von $Pb(N_3)_2$ färben sich unter Bildung des basischen Salzes $PbO \cdot PbN_6$ im Licht rotbraun (Curtius, Wöhler und Krupko). Unter Wasser bildet sich NH_3.

Blei.

Watterhouse, Brit. Journ. of Phot. S. 442 (1900); Jahrb f. Phot. S. 599 (1901).
Schönbein, Fortschr. d. Phys. S. 522 (1850).

Bleioxyd PbO.

Becquerel, »La Lumière« (1868).
Davy, Eders Handb. 154 (1906).
Kassner, Chem. Zentralbl. I, 251 (1904).
Levol, Jour. Pharm. Chim. (3) **34**, 358 (1858).
Renz, Zeit. anorg. Ch. **116**, 62 (1921).
Schönbein, Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf die chem. Tätigkeit des Sauerstoffs (1850).

Bleisuperoxyd PbO_2.

Becquerel, »La Lumière« (1868).
Schönbein, Fortschr. Phys. 522 (1850); Über den Einfl. des Sonnenlichtes auf die chem. Tätigkeit des Sauerstoffs (1850).

Bleisulfid PbS.

Schönbein, a. a. O.
Steinheil, Phot. Mitt. **8**, 188 (1852).

Komplexe Sulfidsalze.

K. Hoffmann und V. Wölfl, Ber. Ber. **37**, 249 (1904).

Jodblei PbJ_2.

Chastaing, Annal. chim. phys. 145 (1877).
Eder, »Über d. chem. Wirk. d. farb. Lichtes« (1879).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 35 (1903).
Roussin, Polyt. Zentralbl. 1076 (1856); C. R. **42**, 636.
Schmidt, Pogg. Annal. **127**, 493 (1866); Chem. Zentralbl. 606 (1866).
Schönbein, Fortschr. d. Phys. 195 (1848).
Valenta, Eders Jahrb. f. Phot. 442 (1892).

Bleibromid $PbBr_2$.

R. S. Norris, Amer. chem. Journ. **17**, 189 (1895); Eders Jahrb. 442 (1896); 468 (1902).
Wells, Amer. Jour. Scien., Silliman (3), **45**, 121—134 (1893).

Bleiazid $Pb(N_3)_2$.

Curtius, Ber. Ber. **24**, 3341 (1891).
L. Wöhler und W. Krupko, Ber. Ber. **46**, 2045 (1913).

$PbCl_2$.

Puxeddu, Gaz. chim. ital. **59**, 160 (1929).
C. Renz, Zeit. anorg. Ch. **116**, 62 (1921); Chem. Zeit. (Novemb. 1921).

Andere Salze.

Dhar, Proc. Ak. Wet. Amst. **24**, 324 (1916); Zeit. anorg. Ch. **122**, 151 (1922).
Sanyal und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **128**, 212 (1923).
N. Prileshajeva und A. Terenin, Far. Soc. **31**, 1483 (1935).

Kohlenstoff C.

Der Kohlenstoff bildet mit Wasserstoff und Sauerstoff eine große Anzahl sogenannter organischer Verbindungen, und es ist zweckmäßiger, diese gesondert zu behandeln; sie bilden den Stoff für das dritte Kapitel dieses Teiles. Der Kohlenstoff als solcher existiert bekanntlich in verschiedenen Formen: als kristallinischer Graphit und Diamant, als amorpher Ruß und als verschiedene Kohlearten. Es ist nicht bekannt, ob das Licht den Kohlenstoff selbst oder seine Oxydation auf irgendwelche Weise beeinflußt. Dagegen wirken die Kathoden-, Röntgen- und Radiumstrahlen auf den Diamanten, indem sie ihn zur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz anregen. Crookes fand, daß dabei eine Färbung des Diamanten eintritt und an der Oberfläche sich Graphit bildet. Miethe fand, daß Diamant beim Bestrahlen mit Radiumstrahlen eine leuchtend-gelbe Zitronenfarbe annimmt. Möglicherweise erfolgt in beiden Fällen eine geringe Bildung von Graphit, der sich kolloidal im Diamanten auflöst.

Über die photochemischen Eigenschaften der Graphitsäuren, die bei der Behandlung von Graphit mit $KClO_3$ und $H_2SO_4 + HNO_3$ (grünes Produkt) und weiter mit $KMnO_4$ (gelbes Produkt) entstehen, ist nichts bekannt. Die photochemischen Eigenschaften der Karbide sind bisher auch wenig studiert worden; sie werden meist durch die entsprechenden Schwermetalle, wie Ag, Cu usw., charakterisiert.

Titan.

Die Titansäure und ihre Derivate, $TiCl_4$, TiO_2, werden in Gegenwart von Oxalsäure, Oxysäuren und Alkoholen zu Titanosalzen (3-wert.) reduziert. Die organischen Verbindungen werden dabei oxydiert oder zersetzt (Benrath, Renz, Obladen).

Titantrichloridlösung $TiCl_3$ soll nach Moser lichtempfindlich sein. Die dunklen elektrischen Entladungen wirken auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf ein (Böck und Moser). $TiCl_4$ gibt im Bogenlicht Cl_2 frei (Urbain und Scal). In Äther wird die gelbe Lösung grün (Puxeddu).

Zirkon.

Das farblose Zirkonhypophosphit $Zr(OPOH_2)_4$ wird im Licht violett

(Hauser und Herzfeld). Das Zirkondioxyd scheint unempfindlich zu sein (Renz).

Germanium.

Das Germaniumhydrid GeH_4 wurde von Romeyn und Noyes photochemisch untersucht. Es zerfällt in Ge und 2 H_2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional $aI(1 - e^{-ip})$, wo p den Dampfdruck bedeutet. Als Lichtquelle diente die Quarzlampe. Zwischen 210 und 700 mμ ist die Absorption sehr schwach.

Titan.

A. Benrath u. Mitarb., Zeitschr. f. wiss. Photogr. S. 217 (1915), **22**, 65 (1922).
Renz, Helv. Chim. Acta **4**, 961 (1921).
L. Moser, Chem.-Ztg. S. 1126 (1912).
F. Böck und Moser, Wiener Anz. S. 268 (1913).
Urbain und Scal, Comp. rend. **168**, 887 (1919).
Puxeddu, Gazz. chim. ital. **59**, 160 (1929).

Zirkon.

Hauser und Herzfeld, Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 92 (1913).
Renz, Helv. Chim. Acta **4**, 961 (1921).

Germanium.

H. Romeyn u. A. Noyes, Journ. Am. Ch. S. **54**, 4143 (1932).

Thorium.

Thorium befindet sich im periodischen System nach unserem Schema in der Horizontalreihe der sehr lichtempfindlichen Elemente. Es wäre dementsprechend zu erwarten, daß Thorium auch eine beträchtliche photochemische Aktivität zeigt. Da Thorium zu den seltenen Elementen gehört, so fehlt es an Versuchen in dieser Richtung. Das Thoriumoxyd scheint unempfindlich zu sein (Renz).

Renz, Helv. Chim. Acta **4**, 961 (1921).

Thoriumjodid ThJ.

Die zerfließenden Kristalle von ThJ zersetzen sich im Licht unter Freiwerden von Jod (Chydenius, Jannasch, Locke und Lesinsky und Gundlich. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, ähnlich wie bei KJ, handelt, und daß das Jod im sichtbaren Licht als photochemisch aktive Komponente auftritt.

Dritte Gruppe.

Bor, Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium.

Über die Lichtempfindlichkeit des Bors und seiner Verbindungen wissen wir sozusagen gar nichts. Bisher wurde nur die Lichtempfind-

lichkeit des Borwasserstoffes B_4H_{10} festgestellt, der unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen in B_2H_6 übergehen soll; diese Verbindung soll aber ihrerseits weiteren unbekannten Umsetzungen unterliegen. Die Verhältnisse sind keineswegs aufgeklärt (Stock, Friederici und Pries).

Die Photoaktivität der anderen Elemente ist noch nicht untersucht worden.

Stock, Friederici und Pries, Ber. Ber. **46**, 3353 (1913).

Aluminium, Gallium, Cerium, Indium.

Die photochemischen Eigenschaften des Ce-Atoms sind uns vollständig unbekannt. Cerium bildet zwei Reihen von Verbindungen, die des dreiwertigen, die beständigen Ceroverbindungen, und die des vierwertigen, die orangegelb gefärbten, unbeständigen Ceriverbindungen. Imprägniert man gelatiniertes Papier mit den Salzen der Ceriverbindungen, so erhält man ein lichtempfindliches Papier, das im Licht infolge der Reduktion der Cerisalze zu Cerosalzen ausbleicht. Man kann die schwach gefärbten Lichtbilder mit Hilfe der organischen Verbindungen, wie Anilin, Naphthylamin, Sulfanilsäure usw. entwickeln. Es muß betont werden, daß die Lichtempfindlichkeit der Cerisalze viel größer ist als die der Mangani- und Ferrisalze.

In Gegenwart von Oxalsäure, Oxysäuren, Alkoholen, Benzoesäure und Fettsäuren werden die Cerisalze zu Cerosalzen reduziert. Die eben erwähnten Verbindungen werden ihrerseits oxydiert. Sonst besitzen wir in der Gestalt der Ceriverbindungen einen kräftigen photochemischen Oxydator (A. Benrath).

Über die photochemischen Eigenschaften der anderen seltenen Erden ist uns nichts bekannt. Hier liegt ein reiches Forschungsgebiet vor, das manches Überraschende ergeben kann.

Die Veränderung von Ceroxyd wird durch das Vorhandensein von Verunreinigungen in Form von Prasaeodym- und Terbiumsalzen verursacht (Renz).

A. und L. Lumière, Eders Jahrb. f. Phot. S. 201 (1894).
Benrath, Ber. d. niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk. (1914); Zeitschr. f. wiss. Phot. **15**, 217 (1915).
C. Renz, Zeit. anorg. Ch. **110**, 105 (1920).

Thallium.

Thallium befindet sich im periodischen System zwischen Blei und Quecksilber. Seine einwertigen Verbindungen sind denen des Silbers ähnlich und auch lichtempfindlich.

Tallochlorür TlCl ist ein in Wasser unlöslicher Körper, der sich im Licht schwärzt und im Dunkeln wieder weiß wird. In Ammoniak

ist TlCl unlöslich, dagegen in $Na_2S_2O_3$ löslich (Hebberling). Nach Lorenz und Eitel bildet sich bei Belichtung der Kristalle ein Metallnebel.

C. Renz hat die Lichtempfindlichkeit von TlCl näher untersucht und gefunden, daß sich im Licht ein dunkles Photochlorid bildet. Spuren von HCl wirken auf die Bildung stark hemmend, dagegen NH_3, Äthylamin und andere organische Körper stark fördernd. Chlor wird dabei nicht frei, sondern es bildet sich das gelbe Thallothallichlorid 3 TlCl. $TlCl_3$ und TlCl gibt mit $H_2C_2O_4$ ein schwarzes Thalliumphotochlorid und CO_2; mit NH_3 noch ein Nitrat (Baur und Renz).

Metallisches Thallium löst sich in Chloroform auf. Im Licht scheidet sich TlCl aus; die Lösung wird rot und sehr lichtempfindlich.

Thalliumbromid und -chlorid TBr_3, TCl_3 werden in Gegenwart von organischen Verbindungen, wie Oxalsäure, Alkoholen, Oxysäuren stufenweise zu Metall reduziert (A. Benrath). Thallojodid TlJ ist gelb und färbt sich im Sonnenlicht grün.

Baur u. Renz, Helv. Chim. Acta **15**, 1077 (1932).
Benrath, Chem.-Ztg. **39**, 25 (1915); Zeitschr. f. wiss. Phot. **15**, 217 (1915).
Hebberling, Ann. d. Pharm. **134**, 11 (1865); Jahresber. f. Chem. S. 249 (1865).
Lorenz und Eitel, Zeit. anorg. Ch. **91**, 61 (1915).
Renz, Helvet. Chim. Acta **2**, 704 (1919).

Zweite Gruppe.

In die zweite Gruppe des periodischen Systems gehören die Elemente Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Mg, Zn, Cd, Hg. Ihre photochemischen Eigenschaften sind sehr wenig erforscht. Am besten bekannt sind die der Quecksilbersalze. Da die Elemente meist ihre zwei freien Valenzelektronen abgesättigt haben, und da sie auch mit den meisten anderen Elementen stabile Verbindungen bilden, sind sie auch photochemisch beständig. Ihr Streifen der photochemischen Absorption muß vermutlich im äußersten Ultraviolett liegen. Wenn die Quecksilbersalze lichtempfindlich sind, so liegt das nicht daran, daß das Hg-Atom besonders photoaktiv ist, sondern mehr daran, daß das Hg überhaupt unbeständige Verbindungen bildet, die durch das von anderen photoaktiven Komponenten (Cl, Br, J, S usw.) absorbierte Licht leicht zersetzt werden, so daß diese Verbindungen eigentlich in den entsprechenden Kapiteln behandelt werden müßten. Wenn sie trotzdem hier beschrieben werden, so geschieht das nur der Übersichtlichkeit wegen. Über die Lichtempfindlichkeit von Kadmiumsalzen s. Sanyal und Dhar, Z. anorg. Ch. **122**, 151 (1922); **128**, 212 (1923).

Zink.

Von den photochemischen Eigenschaften der Zinksalze wissen wir fast gar nichts. Manche Zinksalze sollen lichtempfindlich sein.

Etwas mehr wissen wir über die photochemischen Eigenschaften von ZnO und ZnS.

Zinkoxyd ZnO.

Nach Link soll ZnO im Licht nachdunkeln. Das bestätigen auch Phipson, Cawley und Orc. Eibner untersuchte die photokatalytische Wirkung des ZnO auf Öl und Aquarellfarben. Die Wirkung wird in Anwesenheit von Glyzerin, Gummiarabikum usw. verstärkt. Berlinerblau verwandelt sich in Berlinerweiß. Winther fand, daß die Absorption schon im Violett beginnt und ihr Maximum bei 366 $m\mu$ besitzt. Durch Zusatz von ZnO zu Ag-, Hg-, Pb-, Bi-Verbindungen erfolgt im Licht eine Metallausscheidung, ZnO bleibt aber unverändert. Perret hat die Reaktion ZnO + Methylenblau und auch andere untersucht. Neuweiler hat verschiedene Farbstoffe geprüft, Bhattacharya und Dhar haben ähnlich Versuche an 75 organischen und anorganischen Körpern mit ZnO und Pt-, Au-Salzen angestellt. Böhi hat das Pulvergemisch ZnO + Berlinerblau mit Zucker oder Glyzerin, $CuSO_4$ + ZnO + Zucker untersucht. Bei der letzteren Reaktion bildet sich Cu und O_2, intermediär Cu_2O; $ZnO + H_2O + O$ ergibt H_2O_2; $H_2 + O_2 + ZnO$ liefert beim Belichten H_2O_2. Berlinerblau wird reduziert. Nach Mac Morris und Dickinson bilden sich bei Belichtung von ZnO + O im Hg-Licht geringe Mengen von NO_2. Nach Tamman soll die Reaktion $ZnO + 2\,AgNO_3 = Ag_2O + Zn(NO_3)_2$ im Licht stattfinden; nach Kohlschütter und d'Almendra geht die Umsetzung bis zum met. Ag.

Winther stellte fest, daß Sauerstoff, der über ZnO bei gleichzeitiger Belichtung mit Hg- Licht bis 300 $m\mu$ geleitet wird, aus KJ das Jod ausscheidet. Er erklärt das durch die Annahme, daß eine Chemilumineszenz oder Fluoreszenz von sehr kleinen Wellenlängen (d. h. kleiner als die einwirkenden) auftritt, die die Entstehung von Ozon bewirkt. Nach Luther soll die Feuchtigkeit dabei eine sehr große Rolle spielen. Ganz trockenes ZnO soll kein Ozon geben. Jung und Kunau haben die Versuche nachgeprüft und gefunden, daß nur solches ZnO wirkt, das aus $ZnNO_3$ dargestellt wurde. Daher bilden sich wahrscheinlich Stickstoffoxyde, die denselben Effekt mit KJ ergeben wie Ozon. Stickoxyde können aber auch aus $O_2 + N_2$ durch sensibilisierende Wirkung von ZnO im Licht entstehen.

Von Kutzelnigg wurden verschiedene Präparate von ZnO auf ihr Fluoreszenzvermögen. geprüft.

Baur und Neuweiller, Helv. Chim. Acta **10**, 901 (1927).
Bhattacharya und Dhar, Indian Jour. Ch. Soc. **4**, 299 (1927).
Böhi, Helv. Chim. Acta **12**, 124, 131 (1928).
O'Brien, Jour. phys. Chem. **19**, 113 (1918).

Cawley, Chem. News, **44**, 51, 167 (1881); **63**, 88 (1891).
Eibner, Chem. Ztg. **35**, 753, 774, 786 (1911); 13 (1913).
G. Jung und Kunau, Zeit. phys. Ch. **15**, 45 (1931).
Kohlschütter und d'Almendra, Ber. Ber. **54**, 1961 (1921).
Kutzelnigg, Wien. Monatsh. **64**, 11, 24 (1934); Zeit. anorg. Ch. **223**, 251 (1935).
Lenard, Ann. Phys. **68**, 553 (1922).
Link und Heinrich, Natur des Lichtes (1808).
Luther, Chem. Ztg. 499 (1928).
Maas und Kempf, Zeit. angew. Ch. **35**, 689 (1922).
J. Mc. Morris und Dickinson, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 4248 (1932).
Neuweiller, Zeit. wiss. Phot. **25**, 186 (1928).
Orc, Chem. News **44**, 12 (1881).
Perret, Jour. chim. Phys. **23**, 97 (1926).
Phipson, Chem. News, **43**, 283; **44**, 73, 238 (1881); C. R. **93**, 387 (1881).
Schleede, Zeit. phys. Ch. **106**, 391 (1923).
Tamman, Zeit. anorg. Ch. **114**, 151 (1925).
Ch. Winther, Jour. chim. phys. **23**, 97 (1926); Zeit. wiss. Phot. **21**, 141, 175 (1922).

ZnS und Lithopone.

Die Malerfarbe »Lithopone«, auch »Zinkolith« genannt, besteht hauptsächlich aus einem geglühten und abgeschreckten Gemisch von ZnS und $BaSO_4$; mitunter kann sie auch ZnO enthalten. Das nichtgeglühte ZnS soll lichtbeständig sein (Schleede). Diese Farbe hat die nachteilige Eigenschaft, sich am Licht zu schwärzen. Die erste Untersuchung über die Ursache dieser Schwärzung, richtiger gesagt »Graufärbung«, rührt von Phipson her. Nach ihm haben sich viele andere Forscher, wie Orc, Cawley, O'Brien, Roches, Gardner, Lenard, Maas und Kempf mit mehr oder weniger Erfolg mit der Lösung des Problems beschäftigt. Es hat sich herausgestellt, daß die Schwärzung eine Eigenschaft des reinen ZnS ist, die durch andere Faktoren, wie $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, H_2O beschleunigt und durch MgO, ZnO gehemmt wird. Bei Anwesenheit von O_2 und peroxydartigen Verbindungen wird die Schwärzung aufgehoben. Definitiv ist der innere photochemische Mechanismus der Erscheinung noch nicht geklärt. Es scheint, daß metallisches Zn frei ausgeschieden wird, und daß der frei gewordene Schwefel Polysulfide von der Form ZnS_n bildet. Auch ZnS scheint in polymerisierter Form $(ZnS)_n$ zu existieren. Es könnte ähnlich dem CaS auch Polysulfide geben. Die Lichtwirkung beginnt bei 434 $m\mu$. Durch starke Druckwirkung (Verreiben) wird die Farbnüance geändert. Ganz reines gefälltes, aber nicht geglühtes und abgeschrecktes ZnS soll nicht lichtempfindlich sein. Nach Eibner könnte der Mechanismus der Reaktion folgender sein: $2ZnS = ZnS_2 + Zn$. An der Luft findet noch die Reaktion $Zn + O = ZnO$ statt. Diese Malerfarbe wurde von de Douchet im Jahre 1853 erfunden. Sie zeigt auch Vergilbungserscheinungen, die aber vom Öl herrühren. Die Lithopone, die am lichtbeständigsten sind, ergeben eine schwache kakaobraune Fluoreszenz;

die lichtunbeständigen leuchten hell in verschiedenen anderen Farben und zeigen sogar Phosphoreszenz (Pohl).

O'Brien, Jour. phys. Ch. 113 (1915); Farbenzeit. **20**, 965 (1914); **24**, 1786 (1918—19).
Cawley, Ber. Ber. **15**, 135 (1882); Chem. News **44**, 51, 167 (1881); **63**, 88 (1891).
Gardner, Paint Manufakt. Ass. USA. Nr. 98 (1920); Nr. 194 (1923).
Job und Emschwiller, C. R. **177**, 313 (1923).
Ph. Lenard, Ann. Ph. **68**, 553 (1922).
Maas und Kempf, Zeit. angew. Ch. **35**, 610 (1922); **36**, 293 (1923).
Nishizawa, Jour. Ch. Soc. Tokyo **41**, 1054 (1920).
Orc, Chem. News **44**, 12 (1881).
Phipson, Chem. News **43**, 283; **44**, 73, 138, 191 (1881).
R. Pohl, Zeit. angew. Ch. **39**, 609 (1926).
Pfund, Proc. Am. Soc. Text. Mat. **23**, 375 (1923).
Roches, Rev. chim. Indust. **31**, 109 (1922).
Scheiber, Farbe und Lack 148 (1924).
Schleede, Herter und Kowatzki, Zeit. ph. Chem. **106**, 386 (1923); Ch. Ztg. 441 (1923).

Zinkäthyl.

$Zn(C_2H_5)_2$ zersetzt sich nach Berthelot und Gaudechon im Licht.

Da die Verbindung photochemisch abgesättigt ist, so müßte sie lichtbeständig sein. Es ist nachzuprüfen, ob hier Oxydation oder photokatalytische Verunreinigungen die Zersetzung hervorrufen. Das Absorptionsspektrum wurde von Terenin und anderen untersucht. Bei Bestrahlung des Dampfes erhält man im Strahlengang den leuchtenden Nebel des Metalls. Ähnlich verhält sich auch $Pb(C_2H_5)_4$.

D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **156**, 1243 (1913).
A. Terenin u. Mitarb. J. russ. chem. phys. **2**, 441 (1934); Far. Soc. **31**, 1483 (1935).

Quecksilber Hg.

Das Quecksilber, das im Atom zwei freie Valenzen besitzt und dabei einatomig ist, so daß die Valenzen in einer Molekel nicht abgesättigt sind, muß auch in freiem Zustand photoaktiv sein. Das trifft auch in der Tat zu. Die Oxydation wird z. B. durch das Licht beschleunigt. Am deutlichsten treten die photoaktiven Eigenschaften dann auf, wenn Quecksilberdampf als Katalysator benutzt wird. Das Quecksilberspektrum (s. S. 309) besteht aus vielen Linien. Am stärksten wird die Aktivität durch die Linie 254 $m\mu$, die emittiert und auch absorbiert wird, erregt. Die Anregungsenergie kann an andere Moleküle übertragen werden, wodurch diese ebenfalls photoaktiv werden. Ist z. B. Thalliumdampf zugegen, so wird er durch das Licht der Linie 254 $m\mu$, die er selbst nicht absorbiert, zur grünen Fluoreszenz angeregt (s. S. 186). Die Moleküle H_2 und N_2 werden in Gegenwart von Hg bei

Bestrahlung mit 254 mμ in H + H, N + N dissoziiert. Hier eröffnen sich verschiedenartige Möglichkeiten, Reaktionen nur durch Gegenwart des Hg-Dampfes hervorzurufen. Charakteristische Fälle sind in der Tabelle 87 mit den Literaturnachweisen angegeben.

Tabelle 87.

Hg-Dampf als Sensibilisator. Wirksame Linie 254 mμ.

Reaktion	Autor
$H_2 = H + H$	Cario u. Franck, Zeit. Phys. **10**, 185; **12**, 162 (1922); **17**, 202 (1923).
Thalliumfluoreszenz	Senftleben, Zeit. Phys. **33**, 871 (1925).
NH_3-Zerfall und weitere Kondensationen	Bonhoeffer-Farkas, Zeit. Phys. Chem. **134**, 337 (1928); **132**, 235 (1928). Der Zerfall von ND_3 (D-Deuterium) erfolgt 10 mal langsamer (Jungers u. Taylor, Jour. chem. Ph. **2**, 373, 1934).
$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$	Dickinson, Proc. Nat. Ac. Sci. **10**, 409 (1924).
,,	Mitchell, Proc. Nat. Ac. Sci. **11**, 458 (1925).
,,	Marshall, Jour. Phys. Chem. **30**, 34, 1078 1634 (1926);
,,	Marshall, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 2763 (1927); **45**, 4460 (1923).
,,	Taylor und Mit., Jour. Amer. Ch. Soc. **48**, 2840 (1926); **55**, 96 (1933); Nature, **117**, 267 (1926).
,,	Bonhoeffer mit Mit., Zeit. Elektroch. **31**, 521 1925); Zeit. phys. Ch. **119**, 474 (1926).
Deuter. + O_2	M. Evans, Jour. ch. Phys. **2**, 726, 732 (1934).
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Taylor-Marshall, Jour. Phys. Ch. **29**, 1140 (1925).
$CO + H_2 \rightarrow CHOH$, Glyoxal usw.	Taylor, Far. Soc. **21**, 56 (1925); Zeit. phys. Ch. **120**, 183 (1926).
$NO + H_2$ = verschied. Verb.	Bonhoeffer-Harteck, Zeit. phys. Chem. **139**, 64 (1928).
Metalloxyde + H_2	Olsen-Meyer, Jour. Amer. Ch. S. **48**, 389 (1926).
	Taylor-Hill, Zeit. phys. Chem. B. **2**, 449 (1929); Jour. Amer. Ch. S. **51**, 2922 (1929).
	Frankenburger, Zeit. Elektroch. **36**, 757 (1930).
	Marshall, Jour. phys. Ch. **30**, 1078, 1634 (1926).
$N_2 \rightarrow N + N$	Compton und Duffendock, Phys. Rev. **23**, 583 (1924).
$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$	Noyes, Jour. Amer. Ch. S. **47**, 1003 (1925).
	Dickinson und Sherrill, Proc. Nat. Ak. Sci. **12**, 175 (1926).
$O_2 \rightarrow O_3$	Noyes, Jour. Am. Ch. S. **49**, 3100 (1927); **50**, 49 (1928). Zeit. phys. Ch. B. **2**, 445 (1929).
	Leipunsky und Sagulin, Zeit. phys. Ch. B **1**, 362 (1928).

Reaktion	Autor
$H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2$	Senftleben und Rehren, Zeit. Phys. **37**, 529 (1926).
Zerfall und weitere Kondensation von CH_3OH, C_2H_5OH, C_6H_{14}, C_6H_6 CHOOH usw.	Taylor und Bates, Jour. Amer. Ch. S. **49**, 2438 (1927), **50**, 771 (1928); Nature, April 19 (1930).
Pentan + $O_2 \rightarrow H_2O_2$ + Aldehyde etc. Pentan + $N_2 \rightarrow$ kompliz. Verb. Pentan + $CO \rightarrow$ kompliz. Verb.	Frankenburger und Zell, Zeit. phys. Ch. B **2**, 395 (1929).

Das photoaktive Quecksilberatom verhält sich also ähnlich den stark photoaktiven Elementen wie Jod, Brom, Chlor usw. Die Reaktionen mit Deuterium (D) verlaufen nur etwas langsamer als mit H_2. Ebenso verhält sich auch der Zerfall von ND_3.

Quecksilberoxydul Hg_2O.

Davy, Suckow (1832) und Becquerel (1868) beschreiben den Zerfall des schwarzen Quecksilberoxyduls, das im Licht infolge von HgO-Bildung rot wird; dabei soll sich auch freies Hg bilden. Die Zersetzung erfolgt im roten Licht; violettes wirkt zerstörend auf das gebildete HgO. Noyes, Jour. Amer. Ch. Soc. 49, 3100 (1927).

Quecksilberoxyd HgO.

Scheele (1777) fand, daß HgO im starken Sonnenlichte dunkel wird und Sauerstoff freigibt, es zerfällt also nach dem Schema

$$HgO \rightarrow Hg + O .$$

Vgl. auch Fourcroy (1791): »Über die Zersetzung des durch Ammoniak gefällten HgO«; Abildgaard (1797), Leroux (1801), Harup (1802), Sanyal und Dhar (1923). Die Zersetzung wird durch die violetten Strahlen hervorgerufen (Guiburt, Seebeck, Dulk, Chastaing, Donovan). Feuchtigkeit beschleunigt den Prozeß (Berthelot).

Außer der roten existiert noch eine gelbe Form des HgO, die im Licht in die rote übergeht (Weber).

Verschiedene Doppel- und Komplexsalze des Quecksilberoxyds und Ammoniumquecksilberhydroxyds $3HgO \cdot 2NH_3$ sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich (Lüppo-Cramer). Rotes HgO mit CO wird im Sonnenlicht zu Hg unter Bildung von CO_2 reduziert (Colson).

Mit Quecksilberoxydammoniak kann man gute Emulsionen herstellen, die sich mit Metol entwickeln und mit Thiosulfat fixieren lassen (Lüppo-Cramer).

Quecksilbersulfid HgS.

Schon Vitruvius (50 v. Chr.) und Plinius (30 n. Chr.) beschreiben die Schwärzung des roten kristallinischen Zinnobers im Licht und warnen vor der Verwendung dieses Farbstoffes zum Bemalen von Gegenständen oder Wänden, die der direkten Wirkung der Sonnenstrahlen preisgegeben werden. Feuchtigkeit wirkt beschleunigend. Am lichtempfindlichsten ist das frisch bereitete HgS, besonders in schwach alkalischer oder ammoniakalischer Lösung. (Heumann (1874), Böttger (1875), Alsberg (1871).) Die Emulsion des HgS in Gelatine ist auch lichtempfindlich (Lüppo-Cramer).

Vereinigt man dagegen Hg + S direkt, so bildet sich im Licht die rote und im Dunkeln die schwarze Form (Schrötter).

Es sind viele Formen von HgS bekannt, die fast alle lichtempfindlich sind. Mit der Lichtempfindlichkeit dieser Formen und ihrer Anwendung in der Malerei hat sich in letzter Zeit A. Eibner (1917) viel beschäftigt.

Quecksilbernitrat $Hg(NO_3)_2 2H_2O$.

Die wäßrige Lösung von $Hg(NO_3)_2$ soll nach Namias (1895) nicht lichtempfindlich sein. Es wäre jedoch erwünscht, eine Prüfung auf die Lichtempfindlichkeit dieses Stoffes gegenüber den äußersten ultravioletten Strahlen anzustellen. Vielleicht ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei Silbernitrat. Ein mit $Hg(NO_3)_2$ imprägniertes Papier ist lichtempfindlich. Es gibt kein sichtbares Bild, man kann dieses aber mit Weinsäure und Eisenvitriollösung entwickeln. Die Lichtempfindlichkeit von $Hg(NO_3)_2$ auf Papier wurde schon von Herschel und Hunt beobachtet.

Kalomel Hg_2Cl_2.

Kaspar Neumann (1737) war der erste, der die Lichtempfindlichkeit des mercur. dulcis (Quecksilberchlorürs) entdeckte. A. Vogel und G. Suckow und Sanyal und Dhar machten ähnliche Beobachtungen; ganz trocken ist es gegen Licht nicht empfindlich, wohl aber feucht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Grauwerden im Licht der Anwesenheit der reduzierend wirkenden organischen Substanzen zuzuschreiben ist. Quecksilberchlorürgelatine verändert sich im Licht (Lüppo-Cramer). Unter dem Einflusse der äußersten ultravioletten Strahlen der Hg-Lampe zersetzt sich Kalomel Hg_2Cl_2 in $HgCl_2$ + Hg (J. Pougnet).

Sublimat $HgCl_2$.

Daß das Sublimat (Quecksilberchlorid) sich im Licht verändert, war schon Davy, Boullay (1803) und J. Fr. Meyer (1764) bekannt.

Ganz trocken ist es unempfindlich. In wäßriger Lösung gibt es im Licht einen weißen Niederschlag von Kalomel, freie Salzsäure und Sauerstoff. Man kann den Reaktionsverlauf schematisch folgendermaßen ausdrücken:

$$4HgCl_2 + 2H_2O = 4\,HgCl + 4HCl + O_2\,.$$

Salzsäure und Salmiak verzögern den Verlauf; Äther, Alkohol, Oxalsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Weinsteinsäure, Tannin, Zucker, Glyzerin und andere organische Substanzen beschleunigen dagegen den Vorgang sehr stark, besonders Oxalsäure (Planché, Becquerel, Marchand, Verda, Archetti, Eder). Nach Puxeddu erfolgt die Ausscheidung von Kalomel auch in abs. Äther und Azeton, dagegen bilden sich mit Pyridin Verbindungen $(C_5H_5N)_2(HgCl_2)_2$ und $(C_5H_5N)_2(HgCl_2)_3$. Im Jahre 1776 beobachtete Bergmann, daß ein Gemisch von

$$HgCl_2 + HgO + H_2C_2O_4$$

lichtempfindlich ist. Unter dem Einfluß der äußersten ultravioletten Strahlen der Hg-Lampe zersetzt sich $HgCl_2$ in HgCl und Cl. Dieser Vorgang ist umkehrbar (J. Pougnet). Nach E. Baur soll sich bei der Photolyse der $HgCl_2$-Lösung kein Gas entwickeln.

Fügt man zu Mercurichlorid Oxalsäure hinzu, so erfolgt im ultravioletten Licht eine Kalomelfällung. Die photochemisch aktive Komponente ist hier die Oxalsäure, die dabei zu CO_2 oxydiert wird. Statt Oxalsäure können wir auch ein Ferrosalz nehmen. Ebenso erfolgt im ultravioletten Licht eine Kalomelfällung, und das Ferrosalz wird in Ferrisalz übergeführt.

Diese Reaktion wurde von Chr. Winther eingehend untersucht. Der Temperaturkoeffizient ist gleich 1,01. Die wirksamsten Strahlen liegen unter 265 mμ; das Gemisch ist auch gegen Strahlen oberhalb 300 mμ noch empfindlich. Die photochemisch aktive Komponente kann hier das Eisensalz oder das Chlor sein.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff tritt noch die zweite Reaktion ein, die Oxydation von Ferrosalz durch den Sauerstoff. Nach Chastaing und Thomas wirken auf diese Reaktion die sichtbaren Strahlen, von den grünen angefangen; am wirksamsten aber sind die ultravioletten. Über die Verwendung der Wintherschen Reaktion zur Konstruktion eines Lichtakkumulators vgl. S. 419.

Die Kinetik der Reaktion $HgCl_2$ + Na-Formiat in Gegenwart von Na-Azetat haben Mukerji und Dhar untersucht.

Edersche Lösung.

Setzt man der Sublimatlösung Ammoniumoxalat zu, so erhält man eine regelmäßige Abscheidung von Kalomel, und die sich ausscheidende Menge ist der einwirkenden Lichtintensität proportional.

Aus diesem Grunde kann die Reaktion zur Konstruktion eines photochemischen Aktinometers verwendet werden. Die ersten Untersuchungen über diese Reaktion rühren von Planché (1815), Becquerel und Fremy her. Eingehend hat sich zuerst Eder (1879) mit ihr befaßt. Die Zersetzung der Ederschen Lösung kann man schematisch folgendermaßen beschreiben:

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2\,HgCl + 2(NH_4)Cl + 2\,CO_2$$

Roloff nimmt an, daß der photochemische Prozeß sich zwischen den Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und C_2O_4'' abspielt. Er findet weiter, daß ein Zusatz von KNO_3 und HNO_3 die Reaktion stark beschleunigt.

J. Kastle und W. Beatty fanden, daß auch ein Zusatz von Spuren von Permanganat, der Salze von Eisen, Pt, Au, Thallium, Cr, U, ferner Jodsäure, Chlorwasser, Ammoniumpersulfat, Kaliumbromat usw. die Abscheidung von Kalomel bedeutend steigert. Sanyal und Dhar haben dasselbe für die Ni- und Co-Salze konstatiert. Über die katalytische Wirkung von Cobalti- und Cobalto-oxalat haben Cartledge und Djang, Krauß, Berge, über Farbstoffwirkungen Gros, Jodlbauer, Tappeiner, über die Wirkung der H-Ionen hat Roloff gearbeitet. Dhar und Oberhauser meinen, daß primär sich Ameisensäure bildet, die weiter reduzierend wirkt.

$HgCl_2$ besteht aus zwei photoaktiven Elementen, Hg und Cl_2. Das erste besitzt seinen Streifen der photochemischen Absorption vermutlich im äußersten Ultraviolett, das Chlor hat bekanntlich zwei Streifen der photochemischen Absorption, im Blauviolett und im äußersten Ultraviolett bei 200 mμ. In Betracht kommt hier der zweite Streifen; sonst müßte das sichtbare Licht auf diese Verbindung auch in ganz reinem Zustande wirken, was nach Eder nicht der Fall ist. Beim Eisen liegt der photochemische Absorptionsstreifen im sichtbaren Teil des Spektrums; deshalb muß beim Hinzufügen von Eisen ein starkes Anwachsen der Empfindlichkeit im sichtbaren Teil eintreten, was auch in der Tat zutrifft. Ob die Wirkung im äußersten Ultraviolett nur der CO_2-Gruppe oder auch dem Chlor zuzuschreiben ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Ch. Winther hat den photokatalytischen Einfluß der Ferrisalze, des Eosins, Erythrosins, Zyanins und Akridins auf die Edersche Reaktion und auf photographische Platten untersucht und gefunden, daß das Ferrichlorid als ein lichtempfindlicher Körper sensibilisierend wirkt. Eosin und Erythrosin bilden dagegen mit Quecksilberchlorid und Silberchlorid photochemisch aktive Farbstoffkomplexe. Bei der Ederschen Lösung bilden sich auch photochemisch aktive Quecksilber-Oxalat-Farbstoffkomplexe. Mischungen von Akridin und Zyanin mit Ammoniumoxalat sind lichtempfindlich. Mit Quecksilberchlorid ergibt

Zyanin charakteristische, lichtempfindliche Fällungen. Bei den photographischen Platten konnte eine Entstehung des latenten Farbstoffsilberbildes nachgewiesen werden.

Quecksilberchlorid wird auch durch Zusatz von KCl sensibilisiert. K. Weber fand, daß die photoaktive Komponente bei der Ederschen Reaktion eine Komplexverbindung von $HgCl_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ ist, die eine größere Absorption besitzt, als die beiden Komponenten einzeln. Es wurde die stark hemmende Wirkung von O_2 und Phenolen auch auf die durch Eosin sensibilisierte Reaktion untersucht. Die reine Lichtreaktion wurde unter Anwendung des Plotnikowschen Additionsprinzips erhalten. Ähnliche Beobachtungen machten auch Duclaux, Downes und Blunt. Gros, Jodlbauer und Tappeiner fanden noch, daß auch die fluoreszierenden organischen Farbstoffe, wie 2,7-antrachinondisulfosaures Na, Phenylchinaldin, Akridinchlorid eine Beschleunigung hervorrufen. Sauerstoff wirkt hemmend (Jodlbauer). Ch. Winther zeigte, daß ganz reine Präparate von $HgCl_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ beim Zusammenmischen ein lichtunempfindliches Gemenge ergeben, und daß die Lichtempfindlichkeit der gewöhnlichen, im Handel befindlichen Präparate der Verunreinigung durch Eisen zuzuschreiben ist. Das letztere ist ein kräftiger photochemischer Katalysator für diese Reaktion. 0,047 mg $FeCl_3$ pro Liter genügen, um der Reaktion eine meßbare Geschwindigkeit zu verleihen. Je mehr Eisenchlorid zugefügt wird, desto größer ist die HgCl-Abscheidung. Frisch hergestellte Edersche Lösung zeigt anfangs eine Induktionsperiode; das kommt wohl daher, daß die ersten Portionen Kalomel sich im Wasser lösen, und erst nachdem die Lösung übersättigt ist, beginnt die regelmäßige Abscheidung des Salzes. Da CO_2 scheinbar die Reaktion beschleunigt und während des Prozesses sich bildet, so könnte dies auch als zweite Ursache der Induktion angesehen werden. Das Maximum der Lichtwirkung kommt den blauen (436 mμ) und violetten (405 mμ) Strahlen zu. Die Lichtabsorption der Lösung selbst beginnt erst von 300 mμ an. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß $H_2C_2O_4$ in Anwesenheit von O_2 sich in H_2O und CO_2 zersetzt (Wittstein 1864).

Winther und Oxholt-Howe fanden bei Zusatz von Eosin eine Hemmung, die auf die Bildung eines Giftes beim Bestrahlen der eosinhaltigen Lösung zurückzuführen ist. Von Eder wurden die Angaben von Ch. Winther nachgeprüft; er fand dabei, daß auch ganz eisenfreie Lösungen lichtempfindlich sind. Wirksam sind aber die ultravioletten Strahlen. Ebenso verhält sich auch Jodquecksilber. Ein Zusatz von Eisensalzen bewirkt eine erhöhte Lichtempfindlichkeit, besonders im sichtbaren Teil des Spektrums. Winther ist beim Studium dieser Reaktion noch auf eine interessante Erscheinung gestoßen.

Ammoniumoxalat und Ferrichlorid reagieren unter Bildung von Ferrosalz. Bei Sublimatzusatz fällt Kalomel aus, und zwar bei geringeren Konzentrationen von Ferrosalzen stärker als bei größeren; daher wächst die Kalomelfällung nicht kontinuierlich mit der Belichtungsdauer, sondern erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Wir erhalten eine Art Solarisation. (Diese Erscheinung fordert noch eine eingehende Nachprüfung.)

Die Deutung der widersprechenden Angaben von Eder und Winther auf Grund unserer theoretischen Betrachtung geschah schon auf S. 389.

Ch. Winther und H. Oxholt-Howe haben an der Ederschen Lösung noch folgende merkwürdige Erscheinung beobachtet. Wird eine eosinhaltige Edersche Lösung lange belichtet, so erfolgt eine starke Fällung von Kalomel; der Bodensatz ist rot gefärbt. Die Reaktion ist aber nicht vollständig, und die weitere Belichtung ruft keine Fällung mehr hervor. Es hat sich irgendein negativer Katalysator gebildet. Über negative Katalysatoren, speziell kolloidale Stoffe, siehe die Arbeiten von Raschig über Hydrazin und Monochloramin. Ein ähnliches Stillstehen der Reaktion wurde von Baur bei der Zersetzung von Kaliumferrioxalat im diffusen Tageslicht beobachtet. Wie später von C. Schaper und E. Schiller nachgewiesen wurde, handelt es sich dabei um einen Höchstwert der wirksamen Lichtstärke, der von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Nach W. Straub bläut sich eine Mischung von KJ, Eosin und Stärke im Lichte. Wird die Bläuung durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ aufgehoben und von neuem belichtet und wird dieser Prozeß mehrere Male wiederholt, so wird ein Zustand erreicht, bei dem die weitere Belichtung keine Bläuung mehr hervorruft.

Was die Edersche Lösung anbetrifft, so haben die weiteren Untersuchungen ergeben, daß die Hemmung nur im diffusen Tageslicht und nicht im Uviollicht eintritt. Die eingetretene Hemmung kann weder durch Eosinzusatz, noch durch $FeCl_3$-Zusatz aufgehoben werden.

Im Licht erfolgt eine Zersetzung des Eosins, die teilweise durch Eisensalze beeinflußt wird. Die Ursache der Hemmung liegt am Eosin. Es bildet sich ein Giftstoff, dessen Entstehung durch das Uviollicht verhindert werden kann.

Den Temperaturkoeffizienten hat Eder 1879 gleich 1.19 gefunden; das war zugleich auch überhaupt der erste photochemische Temperaturkoeffizient. Bekanntlich fluoresziert das Kalomel orange-braun. Das während der Belichtung sich bildende Kalomel fluoresziert dagegen nicht (Plotnikow). Ob das von der auslöschenden Wirkung irgendwelcher Substanzen oder der Entstehung einer anderen Kalomelmodifikation herrührt, muß noch untersucht werden.

Berger hat ganz andere Ergebnisse erhalten als Winther. Pa-

doa und Minganti haben sich mit dem Temperaturkoeffizienten unter verschiedenen Versuchsbedingungen beschäftigt, ebenso auch Mukerji und Dhar, die auch zugleich die Quantenausbeute bestimmten. Dhar, Rosevear u. Olson haben die Kinetik von $K_2C_2O_4 + HgCl_2$ im Dunkeln und im Licht untersucht.

Quecksilberoxalat (HgC_2O_4 und $Hg_2C_2O_4$).

HgC_2O_4 schwärzt sich im Licht (T. O. Bergmann (1776), Planté (1815)). Mercurooxalat $Hg_2C_2O_4$ wird gelblichbraun (Namias). Castellani hat mit HgC_2O_4 empfindliche Gelatineemulsionen hergestellt.

Quecksilberbromid und -bromür ($HgBr_2$ und $HgBr$).

Beide Salze sind lichtempfindlich und verhalten sich in hohem Maße ähnlich wie die Chlorverbindungen (Löwig (1828)).

Quecksilberjodid HgJ_2 und -jodür HgJ.

HgJ_2 besteht aus drei Modifikationen: einer weißen, einer gelben und einer roten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die rote beständig; bei Belichtung verwandelt sich die weiße in die gelbe und rote. Diese Modifikationen sind lichtempfindlich; die rote ist es aber in höherem Grade. Wirksam sind dabei die blauen Strahlen. Es ist wohl anzunehmen, daß hier auch das Jod als photochemisch aktive Komponente auftritt. Man kann aus weißem HgJ_2 lichtempfindliches Papier herstellen; es wird rot (W. Ostwald). HgJ_2, auf Papier aufgetragen, bräunt sich (Hunt, Slater). Die Lichtempfindlichkeit der Gelatineemulsion von HgJ_2 beträgt etwa den dritten Teil der käuflichen Chlorbromemulsion (Lüppo-Cramer). Nach Puxeddu zersetzt sich HgJ_2 auch in Azeton.

Die Doppelverbindungen ($HgJ_2 + CuJ$), ($HgJ + AgJ$) sind auch lichtempfindlich (Lüppo-Cramer).

$HgJ_2 + Na_2S_2O_3$ scheidet im Licht HgJ, HgS und S ab (Eder). Die Lösung von HgJ_2 in Methylalkohol, Chloroform, Äthylbromid scheidet beim Belichten Jod und HgJ aus (Sulc). Das Quecksilberjodidammoniak $Hg(NH_2)J.HgO$ ist lichtempfindlich (Lüppo-Cramer).

HgJ ist auch lichtempfindlich (Artus, Chastaing, Eder). In einer Kollodiumschicht erzeugt es ein unsichtbares Bild, das mit einem Pyrogallol + $AgNO_3$-Entwickler sichtbar gemacht werden kann (Schnauss). Die HgJ-Gelatineemulsion ist ebenfalls lichtempfindlich (Lüppo-Cramer). Kropf hat das latente Bild dieser Emulsion untersucht.

Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$.

Die Absorption dieser Verbindung bis 197 mμ wurde von Terenin bei —150° aufgenommen. Zwischen 210 und 197 hat man diffuse Banden, an die sich ein Kontinuum anschließt. Es wurden außerdem noch Verbindungen $(CH_3)HgJ$ und $(CH_3)HgBr$ hergestellt, die im Licht in $CH_3 + HgJ^*$ bzw. $HgBr^*$ zerfallen, wobei die Spektren der angeregten Hg-Halogenide zum Vorschein kommen. $Hg(CH_3)_2$ zerfällt zuerst in $CH_3 + HgCH_3$ (Prileshajeva u. Terenin).

Quecksilbersulfat $HgSO_4$ und Hg_2SO_4.

Das Sulfat $HgSO_4$ wie auch das basische Salz sind lichtempfindlich; sie werden im Licht grüngrau (Buonvicino (1793), Trommsdorff (1796), Humboldt (1799), J. Fr. Meyer (1764)).

Hg_2SO_4 (Mercurosulfat) färbt sich im Lichte grau. Ebenso wirken auch die ultravioletten und Ra-Strahlen (Skinner).

Andere lichtempfindliche Quecksilberverbindungen.

Mercuro- und Mercuriazetat ($Hg(C_2H_3O_2)$ und $Hg(C_2H_3O_2)_2$) (Berthelot, Garot), Mercurotartrat $Hg_2(C_4H_4O_6)$, besonders das basische Salz (Namias), die Quecksilberoxydulsalze von Schleimsäure, Benzoesäure sind lichtempfindlich (Brandes, Carbonell).

Hg_2CO_3, $HgCO_3$, $HgCrO_4$, $HgSO_3$, HgS_2O_3 usw. zersetzen sich (Hunt, Bergmann, Burkhardt, Hart).

Mercurofluorid Hg_2Fe_2 wird schwarz (Abegg).

Mercurometaarsenit $(Hg_2)_3(AsO_4)_2$ zersetzt sich im Licht (Reichard).

Quecksilberazid HgN_3 färbt sich im Sonnenlichte schnell gelb, braun und zuletzt metallischgrau. Es zersetzt sich in Hg und N_2 (Wöhler und Krupko, Stettbacher).

Quecksilberbenzoat ist lichtempfindlich (Sanyal und Dhar).

Quecksilberoxydul.

E. Becquerel, »La Lumière« (1868).
Davy, Elem. chem. Teil. usw. (1812).
Noyes, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 3100 (1927).

Quecksilberoxyd.

Abildgaard, Gilb. Ann. **4**, 489 (1800).
M. Berthelot, C. R. **127**, 144 (1898).
Chastaing, Ann. Ch. Phys. **11**, 145 (1877).
A. Colson, C. R. **132**, 467 (1901).
Donovan, Gmelins Handb. III, 747 (1875).
Dulk, Jour. prakt. Ch. **3**, 225.
Fourcroy, Ann. chim. **10**, 293 (1791).

Guiburt, Eders Handb. 162 (1906).
Harup, Nicholsons Jour. **5**, 245 (1802).
Leroux, Trommsd. Jour. Pharm. **9**, 164 (1801).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 11 (1904).
Sanyal und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **128**, 212 (1923).
Scheele, Sämtl. Werke (1793).
Seebeck, Landgrebe »Üb. d. Licht« (1834).
Weber, Pogg. Ann. **10**, 127 (1827).

Quecksilbersulfid.

Alsberg, Ch. Zentralb. 398 (1871).
Böttger, Ch. Zentralb. 2971 (1875).
Eibner, Ch. Ztg. »Lichtw. auf Malerfarbstoffe« (1917).
Heumann, Ber. Ber. **7**, 750 (1879).
Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 38 (1903).
Plinius, »Naturgeschichte«, 1. Jahrh. nach Chr.
Schrötter, Chemie II (1849).
Vitruvius, »De Architectura«, 1. Jahrh. vor Ch.

Quecksilbernitrat.

Herschel und Hunt, Hunt's »Researches on Light« (1844).
Namias, Phot. Korresp. 342 (1895).

Kalomel.

Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 119 (1904).
K. Neumann, »Praelectiones Chymicae«, 1612 (1740).
J. Pougnet, C. R. **161**, 348 (1915).
Sanyal und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **128**, 212 (1923).
G. Suckow, Pogg. Ann. **32**, 387 (1934).
A. Vogel, Lehrb. Photogr. (1878).

Sublimat.

Archetti, Eders Jahrb. 408 (1903).
E. Baur, Zeit. phys. Ch. **63**, 683 (1908).
Bergmann, »Opuscula« Upsala (1779).
Becquerel, »La Lumière« (1868).
Boullay, Gehlens Jour. **2**, 91 (1803).
Davy, Elemente, ch. Teil usw. (1814).
Dhar, Proc. Ak. Wett. Amst. **18**, 1097 (1916).
Eder, Wien. Ak. **80** (1879).
Marchand, Wien. Ak. **21**, 240.
J. Meyer, »Chym. Vers.«, Hannover (1764).
Mukerji und Dhar, Jour. Phys. Chem. **33**, 845 (1929).
Planché, Jour. Pharm. 49 (1815).
J. Pougnet, C. R. **161**, 348 (1915).
Puxeddu, Rendic. Sem. Fac. Sci. Caglieri, **1**, 26 (1931); Gaz. chim. ital. **59**, 660 (1929).
A. Verda, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **45**, 179 (1907).

Edersche Lösung.

E. Baur, Zeit. phys. Ch. **63**, 684 (1908).
E. Becquerel und Fremy, »La Lumière« (1868).

G. Cartledge und Djang, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 3214, 3583 (1933).
N. Dhar und Mitarb., Jour. Ch. Soc. **111**, 707 (1917); Zeit. anorg. Chem. **128**, 212 (1923); Jour. phys. Ch. **33**, 845 (1929); Indian Jour. Ch. Soc. 277 (1925); Ak. Wett. Amsterd. **24**, 1023 (1921).
Dowres und Blunt, Proc. Roy. Soc. **65**, 450 (1894).
Duclaux, Eders Handb. **52** (1906).
Eder, Wien. Ak. **123**, 435 (1914); **2** (1879); Zeit. wiss. Phot. **14**, 172 (1914).
O. Gros, Zeit. phys. Ch. **37**, 192 (1901).
Jodlbauer und Mitarb., Zeit. phys. Ch. **59**, 513 (1907); Ber. Ber. **38**, 2662 (1905); Phot. Mit. 296 (1905); Arch. Klin. Med. **80**, 428 (1904).
J. Kastle und Beatty, Zeit. phys. Ch. **59**, 513 (1907); Jour. Amer. Ch. Soc. **24**, 132 (1900).
P. Krauss und Berge, Jour. prakt. Chem. **136**, 257 (1933).
Marchand, »Etude de chimie« (1875).
M. Padoa und Minganti, Ak. Linc. **24**, 97 (1915).
J. Plotnikow, Phot. Korresp. **68**, 211 (1932).
Planché, Jour. Pharm. **49** (1815).
Roloff, Zeit. phys. Ch. **13**, 330 (1894).
W. Roseweare und Olson, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 1716 (1929); **52**, 2612 (1930).
C. Schaper, Zeit. phys. Ch. **72**, 318 (1910).
E. Schiller, Diss. Braunschweig (1912).
W. Straub, Münch. med. Wochens. **51**, 1043 (1904).
Tappeiner, Ber. Ber. **36**, 3035 (1903); Münch. med. Wochens. **51**, 914 (1904).
K. Weber, Zeit. phys. Ch. **169**, 224 (1934).
Ch. Winther und Mitarb., Zeit. wiss. Phot. **7**, 66 (1908); **7**, 409 (1909); **8**,135 197, 237 (1910); **9**, 205 (1911); **11**, 60 (1912); **13**, 89 (1913); **14**, 196 (1914); Rec. Trav. chim. **40**, 387 (1921).

Quecksilberoxalat.

T. O. Bergmann, »Opuscula . . .« Upsala (1779).
Castellani, Phot. Korresp. 283 (1906).
Namias, Phot. Korresp. 348, 356 (1895).

Quecksilberbromid und -bromür.

Löwig, Pogg. Ann. XIV, 458 (1828).

Quecksilberjodid und -jodür.

Artus, Jour. prak. Ch. **8**, 63 (1836).
Chastaing, Ann. Chim. phys. 145 (1877).
Eder, Wien. Ak. Ber. (1880) und (1881).
Hunt, »Researches on Light« (1844).
Kropf, Phot. Korr. 132 (1907).
Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 615 (1903); 118 (1904); 13 (1905).
Puxeddu, Rendic. Sem. Fac. Sci. Caglieri **1**, 26 (1931).
Schnauss, Phot. Arch. 13 (1875).
Slater, Fort. Phys. 341 (1852).
Sulc, Zeit. anorg. Ch. **25**, 399 (1900).
A. Terenin, Jour. russ. Ch. Phys. Ges. **2**, 441 (1934).

Quecksilbersulfat.

Buonvicino, Mém. de l'Acad. sc. d. Turin. 297 (1793).
A. v. Humboldt, »Versuche ü. Zerl. d. Luftkreises« 234 (1799).

J. Fr. Meyer, »Chymische Versuche...« 119. Hannover-Leipzig (1764).
Skinner, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 260 (1903).
Trommsdorff, Jour. de Pharmac. (1796).

Quecksilbermethyl.

A. Terenin u. Mitarb., Jour. russ. ph. Ch. Ges. **2**, 441 (1934); Far. Soc. **31**, 1483 (1935).

Andere Hg-Verbindungen.

Abegg, Hand. anorg. Ch. II, 599 (1905).
Berthelot, »La Lumière« (1868); C. R. **127** (1898).
E. Burkhardt, Arch. Pharm. II, 250 (1837).
Carbonell, Jour. Pharm. (1833); Buchn. Rep. Pharm. **47**, 71 (1834).
Garot, Jour. Pharm. 454 (1826).
Hart, Arch. Pharm. **55**, 246 (1836).
Namias, Phot. Korr. 348 (1895).
Reichard, Ber. Ber. **27**, 1019 (1894).
Sanyal und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **128**, 212 (1923).
Stettbacher, Chem. Zentralbl. I, 721 (1921).
Wöhler und Krupko, Ber. Ber. **46**, 2045 (1919).

Erste Gruppe.

Da die erste Gruppe dadurch gekennzeichnet ist, daß ihre Elemente nur ein freies Valenzelektron besitzen, so sind sie auch lichtempfindlich. In freiem Zustand sind sie derart aktiv, daß sie auch ohne Licht stark reagieren. Sie sind stark photoelektrisch und können labile Moleküle K_2, Na_2 usw. ergeben (vgl. S. 157). Sie bilden auch ziemlich stabile Hydride, die lichtempfindlich sind. Mit Ammoniak bilden sie $MeNH_2$-Verbindungen (s. S. 613). Das Wasserstoffspektrum wurde von Dieke und Hopfield und von Beutler untersucht. Die Bandenabsorption beginnt bei etwa 111 mμ und das Kontinuum bei 84,9 mμ.

G. Dieke und J. Hopfield, Zeit. Phys. **40**, 299 (1927).
H. Beutler, Zeit. phys. Chem. **29**, 315 (1935).

Lithiumhydrid und -imid.

Wasserstoff vereinigt sich bekanntlich sehr leicht mit metallischem Li zu LiH. Im ultravioletten Licht verfärbt sich die Verbindung graublau; beim Erwärmen oder bei Einwirkung ultraroter Strahlen entfärbt sie sich wieder. Bach und Bonhoeffer haben gefunden, daß bei 251,7 mμ ein schmales Absorptionsband auftritt, und bei etwa 190 mμ beginnt ein Kontinuum. Das reine Metall selbst ist im Ultraviolett sehr durchlässig (Wood). Durch Bestrahlung des LiH mit der Linie 254 mμ der Hg-Lampe wird H_2 frei gemacht. Wird die Reaktion nach dem frei gewordenen H_2 gemessen, so ergibt sich eine Quantenausbeute von nur 5%. Ob hier eine reine Photolyse oder eine katalytische Wirkung vorliegt, wurde nicht geprüft.

Das Lithiumimid soll sich nach folgendem Schema zersetzen:

$$2LiN_2H \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Li_3N + LiNH_2.$$

Bach und Bonhoeffer, Zeit. phys. Chem. B, **23**, 256 (1933).
Dafert und Micklauz, Wien. Monatsh. **33**, 63 (1912).
R. Wood, Nature, **131**, 582 (1933).

Carbonyle.

Von Pearson sind die Carbonyle LiCO, RbCO, CsCO als ziemlich beständige weiße Pulver dargestellt worden. Sie sind noch nicht photochemisch untersucht worden.

III.
Organische Photochemie.

Da die organischen Verbindungen in ihrer Mehrzahl aus sehr wenigen Elementen, nämlich aus C, H und O bestehen, so ist von vornherein zu erwarten, daß hier sehr einfache Beziehungen zwischen der Konstitution und der Photoaktivität bestehen, was auch in der Tat zutrifft. Auf S. 390 haben wir bereits die Grundreaktionstypen angeführt. Hier wollen wir das vorhandene Material, nach diesen Grundtypen geordnet, näher behandeln.

Dieses Material ist noch sehr dürftig, aber trotzdem sehr lehrreich. Wie mannigfaltig das Licht wirken kann, zeigt uns zur Genüge die Fülle der verschiedenen chemischen Körper, die in der Pflanzenwelt durch die Einwirkung der Sonne entstanden sind. In unserem Laboratorium können wir aber eine noch größere Mannigfaltigkeit, einen noch größeren Reichtum an Photosynthesen und Lichtreaktionen erzielen, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens können wir noch andere Elemente und Katalysatoren benutzen, und zweitens, was besonders wichtig ist, können wir die Strahlen des äußersten Ultravioletts der künstlichen Lichtquellen verwenden, die im Sonnenlicht vollständig fehlen.

I. Intramolekulare Umwandlungen.

Die intramolekularen Umwandlungen zerfallen in zwei Gruppen von Erscheinungen: 1. in die stereochemischen Umwandlungen, bei denen nur die räumliche Anordnung der Radikale oder Atome durch das Licht verändert wird, und 2. in die eigentliche intramolekulare Umwandlung, wo ein Platzwechsel mancher Atome oder Radikale stattfindet.

sucht, und zwar nicht nur an den freien Säuren, sondern auch an ihren Methyl- und Äthylestern.

Berezovskaja, Kohon und Moskalevskaja haben diese Reaktion im Hg-Licht bei Gegenwart von Pt als Katalysator untersucht.

Zimtsäuren $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$.

Im Licht geht die Allozimtsäure (auch Iso-Säure genannt; Schmelzpunkt 68°) unter Freiwerden von 4,2 Kal. in die Zimtsäure (Schmelzp. 133°) über.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5—C—H & & C_6H_5—C—H \\ & \rightleftarrows & \\ COOH—C—H & & H—C—COOH \end{array}$$

Allozimtsäure (Cis-Form) Zimtsäure (Trans-Form)

Diese Umwandlung stellt ein Gleichgewicht dar, das von beiden Seiten erreicht werden kann.

Die Dibromide der beiden Säuren besitzen verschiedene Schmelzpunkte, 92° bei der ersten, 201° bei der zweiten (Liebermann, Erlenmeyer und Barkow, A. de Jong, Stobbe, Houben).

Die o-Nitrozimtsäure geht im ultravioletten Licht nach Stoermer und Heymann in die labile Allo-o-Nitrozimtsäure über. Ähnlich verhält sich die m-Nitrozimtsäure. Dagegen gelang es nicht, bei der p-Säure eine befriedigende Umlagerung in die Alloform zu erzielen (Wollring).

Weiter wurde von Stoermer u. Mitarb. eine Photoumwandlung in die labilere Form bei p-Methoxyzimtsäure, o-Chlorzimtsäure, o-Anisylzimtsäure, Nitrozimtsäuren und ihren Estern, Amiden, Alkylamiden, Salzen beobachtet. Ähnlich verhalten sich auch die in den Seitenketten halogenierten Zimtsäuren (Stoermer und Heymann) und die nitrierten Halogenzimtsäuren (Pfeiffer).

Wir haben es hier mit einer Klasse der photochemischen Gleichgewichte zu tun, die von Temperatur, Lichtintensität, Wellenlänge und Charakter der anhängenden Radikale abhängig sind. Zur Erläuterung der Verhältnisse seien die verschiedenen Formen der Chlorzimtsäuren angegeben:

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \\ C_6H_5—C—H & H—C—C_6H_5 & C_6H_5—C—Cl \\ \| & \| & \| \\ Cl—C—COOH & Cl—C—COOH & H—C—COOH \end{array}$$

α-Chlorzimtsäure — allo-α-Chlorzimtsäure — trans-β-Chlorzimtsäure

$$\begin{array}{ccc} \text{IV.} & \text{V.} & \text{VI.} \\ Cl—C—C_6H_5 & C_6H_5—C—Cl & Cl—C—C_6H_5 \\ \| & \| & \| \\ H—C—COOH & Cl—C—COOH & Cl—C—COOH \end{array}$$

allo-β-Chlorzimtsäure — trans-α, β-Dichlorzimtsäure — cis-α, β-Dichlorzimtsäure

Die Umlagerungen erfolgen zwischen I und II, III und IV, V und VI. Über die Polymerisation der verschiedenen Zimtsäuren s. u. Die trans-Oxyzimtsäure (Cumarsäure) verwandelt sich in die cis-Form (Cumarinsäure), die weiter in das Anhydrid (Cumarin) übergeht (Stoermer):

$$\begin{array}{c} H—C—C_6H_4OH \\ | \\ HOOC—C—H \\ \text{Cumarsäure} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H—C—C_6H_4OH \\ \\ H—C—COOH \\ \text{Cumarinsäure} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H—C—C_6H_4 \diagdown \\ \qquad\qquad > O \\ H—C—CO \diagup \\ \text{Cumarin} \end{array}$$

Angelicasäure und ihr Dibromid.

Die Angelicasäure (Schp. 45°) geht im Licht in die Tiglinsäure (Schp. 64,5°) unter Freiwerden von 8,5 Kal. über (Liebermann).

$$\begin{array}{c} H—C—CH_3 \\ \\ CH_3—C—COOH \\ \text{Angelicasäure} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3—C—H \\ \\ CH_3—C—COOH \\ \text{Tiglinsäure} \end{array}$$

Das Dibromür der Angelicasäure $\begin{array}{c} H \diagdown \qquad\qquad \diagup CH_3 \\ \quad > CBr—CBr < \\ CH_3 \diagup \qquad\qquad \diagdown COOH \end{array}$

bildet sich im Dunkeln. Im Sonnenlicht geht es in das Dibromür der Tiglinsäure über. Dieser Übergang ist aber kein vollständiger, sondern es stellt sich ein photochemisches Gleichgewicht ein, das von Temperatur und Lichtintensität abhängig ist (Wislicenus).

Stilben $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$.

Stoermer hat gefunden, daß unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes die Trans-Form des Stilbens in die Cis-Form übergeht (C.-S.).

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C—H \\ \\ H—C—C_6H_5 \\ \text{Trans} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H—C—C_6H_5 \\ \\ H—C—C_6H_5 \\ \text{Cis} \end{array}$$

Nach Smakula und Wassermann besitzen beide Formen in der Hexanlösung drei Absorptionsbanden mit folgenden Maxima:

Trans-Form..	295	226	200 mμ
Cis-Form	280	222	200 mμ

Das Beersche Gesetz ist gültig. Die Trans-Form fluoresziert nach Kuhn und Winterstein sehr stark blau; das Fluoreszenzlicht ist an der Reaktion beteiligt. Die Quantenausbeute sinkt mit abnehmender Wellenlänge. Das Licht regt die Molekel an, hebt aber die Doppelbindung nicht auf. Die Umwandlung geht auch bei der Temperatur der flüssigen Luft in festem Hexan vor sich.

Durch Substitution in den Phenylradikalen NO_2, COOH, CN und anderen Gruppen erhält man verschiedene Derivate des Stilbens, die ebenfalls eine Umlagerung im Licht ergeben (Stoermer u. Mitarb.).

Zinnamylidenessigsäure.

Die Allozinnamylidenessigsäure $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot COOH$ (Schp. 138°) verwandelt sich in die Normalform (Schp. 165°; Roloff), wobei Jod stark beschleunigend wirkt (Liebermann). Ghosh und seine Mitarbeiter haben gefunden, daß in Methyl-Äthyl-Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und $CHCl_3$ der Reaktionsverlauf bei Jod-Katalyse durch die Formel

$$-\frac{dC}{dt} = kC\frac{I}{Nh\nu}\left[1 - e^{-\varepsilon c'}\right] e^{-\tau'/\tau}$$

wiedergegeben werden kann, wo C die molare Konzentration der Allosäure, c' des Jods, ε den molaren Absorptionskoeffizienten des Jods im Lösungsmittel, I die einfallende Lichtintensität, τ' die normale Lebensdauer einer angeregten Jodmolekel und τ das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen einer angeregten mit einer normalen Jodmolekel bedeuten. Da das Jod unverändert bleibt, so verläuft praktisch die Abnahme der Konzentration der Allosäure nach der Gleichung erster Ordnung.

In Benzol und CCl_4 ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der absorbierten Lichtenergie, und auch sonst ist der Mechanismus ein anderer.

Ebenso verändern sich die α-Zyan, α-Phenylderivate der Zinnamylidenessigsäure (Stobbe, Liebermann, Ghosh, A. Gupta).

Andere Akrylsäurederivate

Die Allofurfurakrylsäure geht im Sonnenlicht unter Freiwerden von 4,3 Kal. in die Furfurakrylsäure langsam über. Jod beschleunigt den Vorgang stark (Liebermann).

$$\begin{matrix} C_4H_3O{-}C{-}H \\ \\ COOH{-}C{-}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_4H_3O{-}C{-}H \\ \\ H{-}C{-}COOH \end{matrix}$$

allo-Säure (Schmelzp. 103°) Schmelzp. 140°

Ähnlich verhält sich auch die Piperonylakrylsäure samt ihren Estern, Amiden, Alkylamiden, Salzen (Roloff). Rice hat für die Umwandlung von Äthyl- und Methylestern der Benzoylakrylsäure ein ähnliches Verhalten gefunden.

Alkylkumarsäuren und andere Derivate.

Ihr allgemeiner Ausdruck ist der folgende:

$$\begin{array}{c} C_6H_4(OR)\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ H\text{—}C\text{—}COOH \end{array}$$

Beim Ersatz des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe durch die Radikale CH_3-, C_2H_5- usw. erfolgt ein Anwachsen der Umlagerungsfähigkeit, während bei Propylkumarsäure der Umwandlungsbetrag sinkt. Die Schmelzpunkte der stabilen und labilen Säuren rücken mit der Verlängerung der Alkylkette immer mehr aneinander. Bei Amylkumarsäuren fallen sie fast zusammen (Stoermer und Ludewig). Die Kumarsäure

$$\begin{array}{c} C_6H_4(OH)\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ H\text{—}C\text{—}COOH \end{array}$$

verwandelt sich samt ihren Estern, Amiden, Alkylamiden und Salzen in die labilere, leicht schmelzbare Alloform (Stoermer).

Zinnamylidenmalonsäure.

Die Kristalle der Zinnamylidenmalonsäure ändern ihre Farbe im Wellenintervall von 540 bis 400 mμ (Bowen u. Mitarb., Hartley und Scott). Die Wirkung des polarisierten Lichtes hat Poma untersucht.

Dijod-, Dibrom- und Dichloräthylen.

Die Umsetzung

$$\underset{\text{cis}}{\begin{array}{c} J\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ J\text{—}C\text{—}H \end{array}} \rightleftarrows \underset{\text{trans}}{\begin{array}{c} J\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ H\text{—}C\text{—}J \end{array}}$$

wird nach Latiers durch das Licht beschleunigt. Jod wirkt positiv katalytisch. Die Reaktion ist monomolekular, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Jodkonzentration. Ähnlich verhält sich auch das Dibromäthylen. Theoretische Auseinandersetzungen über den Mechanismus dieses Prozesses findet man bei Mulliken und Bonhoeffer.

Olson, Maroney und Hudson haben die Gleichgewichte zwischen den cis-trans-Isomeren von Dichlor- und Dibromäthylen bei verschiedenen Temperaturen (100° bis 300°) untersucht. Bei Dibromäthylen bei 150° im Gleichgewicht hat man 57% cis-Form und bei Dichloräthylen 65%. Die Absorptionskoeffizienten wurden im Wellenbereich 230 bis 275 mμ gemessen. Das Photogleichgewicht stellt sich viel schneller ein als das Dunkelgleichgewicht.

Krotonsäure und ihre Derivate.

Das Krotonsäureamid verwandelt sich bei 40% Ausbeute in

Isokrotonsäureamid.

$$\begin{array}{ccc} H{-}C{-}CONH_2 & & H{-}C{-}CONH_2 \\ \| & \longrightarrow & \| \\ H{-}C{-}CH_3 & & CH_3{-}C{-}H \end{array} \quad \text{(Isoform)}$$

Ähnlich verhalten sich die Phenyl-iso-krotonsäure und ihre Amide (Stoermer und Stockmann). Stoermer und Robert ist es gelungen, die Krotonsäure im Licht der Quarzlampe in die iso-Form umzuwandeln. Bei manchen Umsetzungen tritt auch Verharzung ein. Interessant ist die leichte Anlagerung von H_2O, CH_3, OH, C_2H_5OH, NH_3, Anilin usw. an die Doppelbindungen im Licht.

Dibrombenzoylphenylazetylen.

Diese Verbindung existiert in zwei stereoisomeren Formen, die im Sonnenlicht teilweise ineinander übergehen (Ch. Dufraisse).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CO{-}C{-}Br & & C_6H_5CO{-}C{-}Br \\ \vdots & \rightleftarrows & \vdots \\ C_6H_5{-}C{-}Br & & Br{-}C{-}C_6H_5 \end{array}$$

Bromphenanthren.

1,10 Bromphenanthren soll nach Sandquist in zwei Formen existieren, die ineinander übergehen.

Dibenzoyläthylen.

Die Transverbindung geht nach Paal und Schultze in die Cis-Verbindung im Sonnenlicht nach dem Schema über:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5{-}CO{-}C{-}H & & H{-}C{-}CO{-}C_6H_5 \\ \| & \longrightarrow & \vdots \\ H{-}C{-}CO{-}C_6H_5 & & H{-}C{-}CO{-}C_6H_5 \\ \text{Trans-Form} & & \text{Cis-Form} \end{array}$$

Nitrobenzaldoxim und andere Oxime.

Die α-Form des m-Nitrobenzaldoxim verwandelt sich im Licht in die β-Form (Ciamician und Silber, Gabriel, Goldschmidt). Brady und Dunn bestätigen diese Befunde für alle drei o-, p-, m-Oxime, die in Benzol suspendiert sind.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4NO_2{-}C{-}H & & C_6H_4NO_2{-}C{-}H \\ \| & \longrightarrow & \| \\ OH{-}N & & N{-}OH \end{array}$$

Ganz ähnlich verhalten sich das m-Nitroanisaldoxim und p-Chlorbenzaldoxim. Dagegen tritt bei Benzaldoxim das Umgekehrte ein. Seine syn-Form verwandelt sich in die anti-Form. Die syn-Form von m-Nitrobenzaldoxim verwandelt sich teilweise in die

anti-Form. Scheinbar handelt es sich hier um ein Gleichgewicht. Die anti-Form des Piperonaldoxims bleibt unverändert (R. Ciusa).

Ergosterin-Vitamin D_2.

Das Ergosterin ($C_{28}H_{43}OH$) geht unter dem Einflusse von ultravioletten Strahlen stufenweise nach folgendem Schema in das antirachitisch wirkende Vitamin D_2 über:

Ergosterin → Lumisterin → Tachysterin → Vitamin D_2 ↗ Suprasterin I, → Toxisterin, ↘ Suprasterin II

Die Prozesse gehen nur in einer Richtung, sind also photochemisch irreversibel. Ergosterin enthält eine Doppelbindung in der Seitenkette, die unverändert bleibt und zwei konjugierte Kerndoppelbindungen, die wanderungsfähig sind; unter dem Einflusse des Lichtes ändern sie ihre Stellungen und ergeben die im Schema angeführten Isomeren. Heutzutage wird das Vitamin D_2 auf photochemischem Wege fabrikmäßig hergestellt. Die dunkelroten Strahlen sollen auf das Vitamin zerstörend wirken (Lüttringhaus).

Monoalkylmalonsäure.

Nach Coster und van der Ziel bildet sich bei der Bestrahlung eine neue Verbindung von anderer Struktur.

α-Methyl-β-phenyl-indon.

Nach de Fazi erleidet diese Verbindung im Licht eine Umlagerung.

Tribrombenzoldiazozyanid.

Die syn-Form des Tribrombenzoldiazozyanids $C_6H_2Br_3N:NCN$ verwandelt sich in Benzollösung in die anti-Form (R. Ciusa).

Diphenylbutadien.

Die cis-cis- und die cis-trans-Form von Diphenylbutadien

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$$

verwandeln sich in die trans-trans-Form (Straus).

Diphenyloktatetraen.

Diphenyloktatetraen existiert in gelber (Schp. 225°) und weißer (Schp. 124°) Form. Die gelbe Form verwandelt sich im Licht in die weiße stereoisomere Form (Stobbe). Bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydieren beide Formen im Licht. Über Absorption und Fluoreszenz s. S. 132 und 190.

Dibenzoylstyrol.

Die cis-Form des Dibenzoylstyrols verwandelt sich im Licht in die isomere trans-Form:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CO-C-H \\ \| \\ C_6H_5-CO-C-C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-CO-C-H \\ \| \\ C_6H_5-C-CO-C_6H_5 \end{array}$$

(Oliveri-Mandalà).

Chinin.

Chinin $CH_3OC_9H_5NC_9H_{12}(CH_3)OHN$ verwandelt sich in fester Form und in Lösung in die isomere Verbindung Chinidin (Conchinin) (Pasteur, Leverkähn, Kastner, Chastaing, Eder, Macht).

Die Strukturformel des Chinins ist die folgende:

```
                                    CH
      CH  C—OCH3                   /|\
  HC//        \\CH    H2C/  CH2 \CH—CH=CH2
  C  >=====<  C   H     |    |    |
  N\\        //C—C—HC\  CH2 /CH2
      CH  CH       |       \ | /
                   OH        N
```

OH und H wechseln ihren Platz.

p, p-Dithioazetanilid.

Die β-Modifikation von p, p-Dithioazetanilid

$$CH_3CONHC_6H_4S-SC_6H_4NHCOCH_3$$

verwandelt sich am Licht in die stereoisomere Form (Hinsberg).

Benzyldisulfid.

Benzyldisulfid $C_6H_5CH_2S-SCH_2C_6H_5$ verwandelt sich im Licht in die stereoisomere Form (Hinsberg).

Stereochemische Umwandlungen.

Malein- und Fumarsäure.

F. Berezovskaja, Kohon und Moskalevskaja, C. R. russ. **4**, 50 (1934).
Berthoud, Far. Soc. **21**, 551 (1925).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **152**, 262 (1911).
Bruner und Krolikowsky, Krak. Ak. 192 (1910).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **36**, 1575 (1908).
J. Eggert und Mitarb., Phys. Zeit. **25**, 19 (1924); Zeit. Elektrochem. **33**, 542 (1929).
Kailan, Zeit phys. Chem. **87**, 333 (1914); **15**, 215 (1920).
Liebermann, Ber. Ber. **28**, 1443 (1896).
Magini, Phys. Zeit. **5**, 69 (1904).
A. Olson und Hudson, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 1410 (1933).
Schmidt, Zeit. phys. Chem. **1**, 205 (1928).
Stoermer, Ber. Ber. **42**, 4865 (1909).

Wachholtz, Zeit. Phys. **45**, 1 (1927).
E. Warburg, Preuß. Ak. 960 (1919).
Wislicenus, Ber. Ber. **29**, 1080 (1896); Sächs. Ak. **47**, 491 (1895).

Zimtsäuren.

Erlenmeyer und Barkow, Ber. Ber. **39**, 1570 (1906).
Houben, Methoden d. org. Ch. Bd. 2 (1922).
A. de Jong, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **31**, 258 (1912).
Liebermann, Ber. Ber. **28**, 1443 (1896).
Pfeiffer, Ber. Ber. **47**, 1755 (1914).
Stobbe und Mitarb., Ber. Ber. **52**, 666 (1919); **55**, 2225 (1922); **44**, 2739 (194); Ann. Ch. **402**, 187 (1913).
Stoermer und Mitarb., Ber. Ber. **41**, 376 (1908); **42**, 4865 (1909); **44**, 667 (1911); **45**, 3099 (1912); **46**, 1249 (1913).
Wollring, Ber. Ber. **47**, 111 (1914).

Angelicasäuren.

Liebermann, Ber. Ber. **28**, 1443 (1896).
Wislicenus, Ann. Chem. **272**, 55 (1892).

Zinnamylidenessigsäure.

J. Ghosh und Mitarb., Indian Jour. Ch. Soc. **2**, 241 (1925); **3**, 273 (1926); Jour. phys. Ch. **34**, 2771 (1930); Zeit. phys. Ch. **26**, 255, 267 (1934).
Liebermann, Ber. Ber. **28**, 1443 (1895).
Roloff, Zeit. phys. Chem. **26**, 337 (1898).
Stobbe und Mitarb., Ber. Ber. **44**, 369 (1911); Jour. prakt. Ch. **110**, 122 (1925).

Stilben.

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **36**, 1575 (1903); 35, 4124 (1902).
Kuhn und Winterstein, Helv. Chim. Acta **11**, 87 (1928).
Smakula und Mitarb., Zeit. phys. Ch. **155**, 353 (1931); **25**, 90 (1934).
R. Stoermer und Mitarb., Ber. Ber. **42**, 4865 (1909); **47**, 1793 (1914); **55**, 1236 (1922).

Akrylsäurederivate.

Liebermann, Ber. Ber. **28**, 1443 (1895).
Rice, Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 222 (1923); **46**, 214 (1924).
Roloff, Zeit. phys. Ch. **26**, 337 (1898).

Alkylkumarsäure.

R. Stoermer und Mitarb., Ber. Ber. **44**, 637 (1911); **46**, 276 (1913); **47**, 1795 (1914).

Zinnamylidenmalonsäure.

Bowen und Mitarb., Jour. Chem. Soc. **125**, 1218 (1924).
Hartley und Scott, Jour. Ch. Soc. **125**, 1233 (1924).
Poma, Acc. Linc. **28**, 372 (1922).

Dichlor-, Dibrom- und Dijodäthylen.

Bonhoeffer, Zeit. Elektrochem. **40**, 428 (1934).
Latiers, Bull. Soc. Chim. Belg. **31**, 73 (1922).
R. Mulliken, Phys. Rev. **41**, 751 (1932).

A. Olson, Far. Soc. **27**, 69 (1931).
A. Olson und W. Maroney, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 1320 (1934).
A. Olson und Hudson, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 1410 (1933).

Krotonsäure und Derivate.

R. Stoermer und Mitarb., Ber. Ber. **47**, 1786 (1914); **55**, 1030 (1922).

Dibrombenzoylphenylazetylen.

Ch. Dufraisse, C. R. **158**, 1691 (1914).

Bromphenanthren.

H. Sandquist, Ark. f. Kem. **17**, 14 (1918).

Dibenzoyläthylen.

Paal und Schultze, Ber. Ber. **33**, 3795 (1900); **35**, 168 (1902).

Nitrobenzaldoxim und andere Oxime.

O. Brady und Dunn, Jour. Chem. Soc. **103**, 1613 (1918).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **36**, 4266 (1908).
R. Ciusa, Gaz. chim. ital. **37**, 201 (1907); Rendic. Linc. **15**, 721 (1906).
Gabriel, Ber. Ber. **16**, 520 (1883).
Goldschmidt, Ber. Ber. **26**, 2101 (1893).

Ergosterin-Vitamin D_2.

A. Lüttringhaus, Fortsch. physiol. Chem. (1929—1934); Bericht S. 266.

Monoalkylmalonsäure.

D. Coster und A. van der Ziel, Zeit. phys. Chem. Bd. **20**, 385 (1933).

α-Methyl-β-phenyl-indon.

De Fazi, Gaz. chim. ital. **54**, 85 (1924).

Tribrombenzoldiazozyanid.

R. Ciusa, Ak. Lincei, **15**, II, 136 (1906).

Diphenylbutadien.

Straus, Annal. Chem. **342**, 239 (1905).

Diphenyloktatetraen.

H. Stobbe, Ber. Ber. **42**, 565 (1909).

Dibenzolylstyrol.

Oliveri-Mandalà, Gaz. chim. ital. **45**, 138 (1915).

Chinin.

Chastaing, Ann. chim. phys. **11**, 145 (1877).
Kastner, Eders Handb. 370 (1906).
Leverkähn, Eders Handb. 370 (1906).
Macht, Proc. Soc. exp. biol. et med. **19**, 397 (1922).
Pasteur, Eders Handb. 370 (1906).

Dithioazetanilid.

O. Hinsberg, Ber. Ber. **41**, 626 (1908).

Benzyldisulfid.

O. Hinsberg, Ber. Ber. **41**, 626 (1908).

2. Andere intramolekulare Umwandlungen.

Nitroverbindungen.

Nitrobenzylalkohol.

o-Nitrobenzylalkohol ist sehr lichtempfindlich und erleidet in fester Form wie in Benzollösung eine Reihe von Umwandlungen. Nach Sachs und Hilpert ist der Reaktionsverlauf folgender:

$$C_6H_4NO_2CH_2OH \rightarrow C_6H_4NOC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow C_6H_4NOCOOH \text{ u. and. Prod.}$$
$$\searrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown CH(OH)_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4NOC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}.$$

Nach Bamberger kann der Verlauf auch der sein:

$$C_6H_4NO_2CH_2OH \rightarrow C_6H_4NOC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow C_6H_4NO_2COOH$$
$$\searrow \underset{CHO}{C_6H_4}N\underset{\diagdown O \diagup}{—}N\diagdown\!\!>\underset{CHO}{C_6H_4} \quad \text{(Azoxybenzaldehyd)}$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown COH \diagup\end{matrix}NC_6H_4COOH \quad \text{(Indazoxylbenzoesäurelakton).}$$

Es ist Bamberger gelungen, die Existenz der Zwischenprodukte nachzuweisen. Außerdem bilden sich o-Nitrosobenzylalkohol, Nitrobenzaldehyd, Anthranil und andere Produkte:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix} - H_2O \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}O \quad \text{(Anthranil).}$$

Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd $C_6H_4NO_2C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$ verwandelt sich in Benzollösung in o-Nitrosobenzoesäure $C_6H_4NOCOOH$ nach dem Schema:

$$C_6H_4NO_2COH \longrightarrow C_6H_4NOCOOH$$

(Ciamician und Silber, Lobry de Bruyn und Jungius).

In alkoholischer Lösung ist der Reaktionsverlauf komplizierter:

$$C_6H_4NO_2C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_4NO_2CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$$

(nitriertes Benzaldehydazetal)

$$\downarrow$$

$$C_6H_4NOCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$C_6H_4NO_2COC_2H_5 \qquad (C_6H_4CO_2C_2H_5)_2N_2O.$$

Es bilden sich verschiedene Ester. Nimmt man Methylalkohol, so erhält man die entsprechenden Methylester (Ciamician und Silber, Bamberger und Elger). In Isopropylalkohol entsteht nur die freie Säure.

Wirkt polarisiertes Licht auf den Kristall, so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch von dem Winkel zwischen der Kristallachse und der Polarisationsebene ab (Poma).

Sachs und Hilpert meinen, daß jede aromatische Nitroverbindung, die in ortho-Stellung eine CH-Gruppe enthält, photoaktiv ist; dagegen sollen nach Tanasescu nur die Nitroverbindungen lichtempfindlich sein, die ein bewegliches H-Atom enthalten. Bowen, Hartley und Scott haben die Umwandlung von Nitrobenzaldehyd im festen und im Gaszustand, Kailan hat sie in Benzol- und Alkohollösung untersucht. Die Kinetik der Umwandlung wurde zuerst von Weigert mit Brodmann, Kummerer, Prunner verfolgt. Als Lösungsmittel diente das »hygroskopische« Azeton, das schon bei 334 mμ seine eigene Absorption besitzt; die Untersuchung wurde im Wellenintervall 436—313 mμ ausgeführt. Die Konzentration schwankte zwischen 8% und 0.02%. Die Extinktionskonstanten für die 1% Lösung bei 1 cm Schichtdicke gibt die Tabelle 88.

Tabelle 88.

λmμ	gemessene Werte	verwendete Werte
436	0,0153	0,0153
408	0,645	} 0,951
405	0,809; 0,859; 0,985	
366	12,20; 12,55	12,20
313	32,3; 44,8	44,8

Wie man sieht, ist die Konstanz durchaus nicht befriedigend, und die verwendeten Werte sind keine Mittelwerte, sondern willkürlich gewählt. Was die Quantenausbeute betrifft, so haben sich beträchtliche Schwankungen ergeben. Für die Wellenlänge 313 mμ z. B. schwankte die Ausbeute von 0,37 bis 0,54 mit einem deutlichen Maximum bei der Konzentration 0,2%; für die Linie 366 mμ war sie 0,44 bis 0,55 mit dem Maximum bei 0,4%; für 405 mμ erhielt man

einen stetigen Zuwachs von 0,47 bis 0,85 (also über 40%) mit abnehmender Konzentration. Bei diesen Messungen wurde die eigene Absorption des Azetons bei 313 mμ, die Wirkung der Wasserspuren und die desaktivierende Wirkung des Azetons nicht berücksichtigt; es wurde einfach die Ausbeute gleich $^1/_2$ genommen und damit eine bloße Spekulation angestellt. Berücksichtigt man aber die Teilabsorption des Azetons, so bekommt man folgende korrigierte Werte für die Quantenausbeute:

Tabelle 89.

Aldehydkonzentration..	2	1	0.5	0,2	0,1	0,05	0,02
Ausbeute.............	0,65	0,75	0,95	0,86	3,06	4,83	8,42

Die frappante Unstimmigkeit bringt Weigert zu dem merkwürdigen und ganz unverständlichen Schluß, »daß es bei Gegenwart mehrerer absorbierender Stoffe ein photochemisches Beersches Gesetz nicht gibt«.

Janssen konnte bei seinen Versuchen eine katalytische Wirkung des Azetons nicht feststellen. Wegscheider machte bei seinen kritischen Betrachtungen über die Arbeiten auf verschiedene Rechenfehler aufmerksam und meinte, daß die Änderung der Ausbeute mit der Konzentration durch die teilweise Desaktivierung durch Stöße zweiter Art leicht zu erklären sei. Auch Ornstein, Franck, Bowen u. a. erhoben Einwände gegen die Weigertschen Arbeiten. Tanasescu behauptete, daß das Aldehyd in zwei tautomeren Formen existiert, was jedoch von Gilman und Fothergill, Arndt bestritten wurde. Die Untersuchungen über das Absorptionsspektrum von Purvis und Mac Cleveland, Wallaschko und Boltina, Postovsky und Uparow haben nur ein Kontinuum im sichtbaren und ultravioletten Teil ergeben, was eigentlich eine Dissoziation und keine Umlagerung erfordert. Zimmer zeigte durch Ausmessung der Absorption im ultraroten Gebiet von 800 bis 5000 mμ bei 25^0 und 70^0, daß die Existenz der tautomeren Formen sehr unwahrscheinlich ist. Die zur Erklärung der Anomalien der Reaktion von Weigert herangezogene Anisotropie konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Es wurde weder Fluoreszenz noch ein photoelektrischer Effekt gefunden. Bei Belichtung der Schmelze und der Lösungen in Alkohol, Azeton, Hexan, Xylol, Petroläther, CCl_4 wurde eine Abspaltung von O_2 und Bildung der Nitrosoverbindung festgestellt und eine teilweise Rückbildung der Nitroverbindung sehr wahrscheinlich gemacht. Danach stellt die Reaktion keine Umlagerung, sondern eine Photolyse dar, und damit konnte man auch den negativen Temperaturkoeffizienten erklären. Da die

Zimmersche Untersuchung nach genau arbeitenden Methoden ausgeführt worden ist, so erfordert sie auch eine besondere Beachtung.

Leighton und Lucy haben die Quantenausbeute im Lichte von 436 und 313 mμ gleich 50% gefunden; die Substanz wurde in Azeton, in Ligroin und im festen Zustande untersucht. Der Verlauf wurde einer mathematischen und theoretischen Bearbeitung unterzogen.

m- und p-Nitrobenzaldehyde verändern sich nicht.

In konzentrierter H_2SO_4 bilden sich schwarze klebrige Massen.

Ähnlich verhält sich das 2-Nitro-4-jodbenzaldehyd.

o, p-Dinitrobenzaldehyd verwandelt sich in die o-Nitroso-p-nitrobenzoesäure nach dem Schema:

$$C_6H_3(NO_2)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \longrightarrow C_6H_3NO_2NOCOOH$$

(Ciamician und Silber, Chon und Friedländer).

p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd verwandelt sich in p-Chlor-o-nitrosobenzoesäure nach folgendem Schema (Sachs und Kempf):

$$C_6H_3ClNO_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \longrightarrow C_6H_3ClNOCOOH.$$

Trinitrobenzaldehyd verwandelt sich in die schwerlösliche Dinitronitrosobenzoesäure (Kempf und Everding):

$$C_6H_2(NO_2)_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_2NOCOOH.$$

Dinitrochlorstilben.

Das 2,4-Dinitro-chlorstilben I färbt sich in Pyridinlösung orangerot unter Bildung von 6-Nitro-2-phenylisatogen III; intermediär bildet sich Dinitrotolan II. Der Reaktionsverlauf ist nach Pfeiffer folgender:

I $C_6H_3(NO_2)_2$—CCl : CH$\langle C_6H_5 \rangle$ $\longrightarrow$ II $C_6H_3(NO_2)_2$—C : C$\langle C_6H_5 \rangle$ $\longrightarrow$

$\searrow$ III NO_2-Benzolring—CO—C$\langle C_6H_5 \rangle$, NO.

2,4-Dinitrotolan verwandelt sich in 6-Nitro-2-phenylisatogen (Pfeiffer und Kramer)

NO_2, NO_2-Benzolring—$C : C \cdot C_6H_5$ $\longrightarrow$ NO_2-Benzolring—C=O, $C \cdot C_6H_5$, N : O

Nitroterephthaldehyd.

Das Nitroterephthalaldehyd ist sehr lichtempfindlich und wandelt sich in Xylollösung schnell in 2,4,1-Nitrosoterephthalaldehydsäure um (Suida):

$$NO_2C_6H_3\begin{cases} C\begin{matrix} /\!\!/O \\ \backslash H \end{matrix} \\ C\begin{matrix} /\!\!/O \\ \backslash H \end{matrix} \end{cases} \longrightarrow NOC_6H_3\begin{cases} COOH \\ C\begin{matrix} /\!\!/O \\ \backslash H \end{matrix} \end{cases}$$

Die Reaktion ist sehr lichtempfindlich und für Demonstrationszwecke sehr geeignet; das Produkt fällt in Flocken aus. Das 1-Nitro-2 · 3-terephthalaldehyd ist ganz unempfindlich.

Janssen hat die Umlagerung von Nitroterephthalaldehyd in dem hygroskopischen Azeton untersucht. Als Lichtquelle diente Funkenlicht; wirksam war das Intervall von 374 $m\mu$ bis 325 $m\mu$ bzw. von 374 bis 334 $m\mu$, das Licht war also nicht monochromatisch. Azeton beginnt schon von 334 $m\mu$ an zu absorbieren (7%). Die Quantenausbeute war 0,1 und mit der Lichtintensität veränderlich. Diese Versuche sind noch weniger einwandfrei als die von Weigert mit Nitrobenzaldehyd. Janssen nimmt an, daß der Körper in zwei Formen existiert, einer photoaktiven und einer nicht photoaktiven, die miteinander in chemischem Gleichgewicht stehen. Die Absorptionsspektren des Aldehyds und der Säure sind völlig kontinuierlich, es wurden keine Banden und Prädissoziationsstellen gefunden; also müßte die Aktivierung so stark sein, daß eine Dissoziation möglich ist — aber welcher Art? o-Nitrozimtsäurealdehyd ist nach Kögel relativ schwach empfindlich. Zusatz von Pyrogallol beschleunigt den Prozeß.

Nitrophenylarsinoxyd.

Das 2-Nitrophenylarsinoxyd in ätherischer Lösung, die mit alkoholischer HCl-Lösung versetzt ist, ergibt beim Belichten eine p-Nitrosophenylarsinsäure (P. Karrer). Vermutlich bildet sich anfangs als Zwischenprodukt Arsinobenzol $C_6H_4(NO)AsO_2$, welches mit Wasser die Arsinsäure ergibt.

1. $C_6H_4(NO_2)AsO \longrightarrow C_6H_4(NO)AsO_2$;
2. $C_6H_4(NO)AsO_2 + H_2O = C_6H_4(NO)AsO(OH)_2$.

Nitrosobenzoylanilid.

Das o-Nitrosobenzoylanilid $NOC_6H_4CONHC_6H_5$ verwandelt sich in Benzollösung in eine unbekannte Verbindung von derselben Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_2N_2$.

Dinitrobenzylidenanilin.

Dinitrobenzylidenanilin ergibt einen roten Körper von unbekannter Struktur (Sachs und Kempf). o-Nitrobenzylidenanilin verwandelt sich in o-Nitrosobenzoesäureanilid (Sachs und Kempf):

$$C_6H_4(CH:N\cdot C_6H_5)(NO_2) \longrightarrow C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)(NO)$$

Nitropiperonal.

o-Nitropiperonal $C_6H_2(O_2CH_2)NO_2COH_2$ verwandelt sich in Benzollösung in die o-Nitrosopiperonylsäure $C_6H_2(O_2CH_2)NOCOOH$.

Andere Verbindungen.

o-Nitrobenzylazetat $C_6H_4NO_2CH_2(C_2H_3O_2)$,
o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4NO_2CH_2Cl$ und
o-Nitro-phenylbrenztraubensäure $C_6H_4NO_2CH_2COCOOH$.
erleiden Umsetzungen.

o-Nitrobenzaldehydzyanhydrin verwandelt sich in Nitrosobenzoesäure und Blausäure nach dem Schema

$$C_6H_4NO_2CH(OH)CN \longrightarrow C_6H_4NOCOOH + HCN.$$

Die β-Form des p-Nitrophenols wird im Lichte rot, die α-Form bleibt unverändert (Barker).

Von R. Steiger wurden zahlreiche Derivate von Methyl-8-nitro-1-naphthalinsulfosäure-5 und von Methyl-5-nitro-1-naphthalinsulfosäure-8 hergestellt, die sich alle als sehr lichtempfindlich erwiesen, da sie ihre Farbe stark änderten. Ähnlich verhält sich auch das N-phenyl-N -2,4-dinitrophenylpiperazin (Prelog und Blažek).

p-Nitromandelsäurenitril verwandelt sich in p-Nitrosobenzoesäure unter Abspaltung von Blausäure (G. Heller)

$$C_6H_4(NO_2)CH(OH)\,CN \longrightarrow C_6H_4NOCOOH + HCN.$$

Derivate mancher Nitronaphthalinsulfosäuren bleichen im Lichte aus (Woroschtzoff und Griboff).

Nitroverbindungen.

Arndt, Ber. Ber. **61**, 1125 (1928).
Bamberger und Mitarb., Ann. Chem. **371**, 319 (1910); Ber. Ber. **33**, 1939 (1900); **51**, 606 (1918).
Barker, Proc. Chem. Soc. **27**, 158 (1911).
Baudisch und Fürst, Ber. Ber. **45**, 3426 (1912).
Bowen, Hartley und Scott, Jour. Chem. Soc. **125**, 1218 (1924).
Chon und Friedländer, Ber. Ber. **35**, 1295 (1902).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **34**, 2040 (1901); **35**, 1992 (1902).
Franck, Zeit. phys. Chem. **120**, 214 (1926).

Gilman und Fothergill, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 2815 (1927), Bull. Soc. Franc. Chim. **45**, 1132 (1929).
G. Heller, Ber. Ber. **46**, 280 (1917).
Janssen, Zeit. phys. Chem. **18**, 241 (1932).
Kailan, Ber. Ber. **46**, 1628, 2175 (1913); Wien. Monatsh. **33**, 1305 (1912).
P. Karrer, Ber. Ber. **47**, 1783 (1914).
Kempf und Everding, Ber. Ber. **35**, 962 (1903).
G. Kögel, Zeit. wiss. Phot. **24**, 216 (1926).
Ph. Leighton und F. Lucy, Jour. chem. Phys. **2**, 756, 760 (1934).
Lobry de Bruyn und Jungius, Rev. Trav. chim. Pays-Bas, **22**, 298 (1903).
Ornstein und Bowen, Zeit. phys. Chem. **120**, 125, 127 (1926).
M. Padoa, Atti Linc. **28**, 372 (1919).
P. Pfeiffer und Mitarb., Ber. Ber. **45**, 1819 (1912); **46**, 3655 (1913).
Poma, Atti Linc. **28**, 372 (1922).
V. Prelog und Blažek, Collect. Trav. chim. Tchechosl. **6**, 550 (1934).
Postovsky und Uparow, Jour. russ. phys. Ch. Ges. **61**, 719 (1929).
Purvis und Mac Cleveland, Jour. Chem. Soc. **103**, 1088 (1913).
Sachs und Mitarb., Ber. Ber. **35**, 2704, 2716 (1902); **37**, 1870, 3425 (1904); **36**, 962, 3302, 4373 (1903).
R. Steiger, Helv. Chim. Acta, **17**, 701, 794, 1142, 1354 (1934); **16**, 793, 1315 (1933).
H. Suida, Jour. prakt. Chem. **84**, 827 (1912).
Tanasescu, Bull. Soc. chim. France, **39**, 1443 (1926); **41**, 1497 (1927); **43**, 1117 (1929).
Wallaschko und Boltina, Jour. russ. phys. Ch. Ges. **46**, 1776 (1914).
R. Wegscheider, Wien. Monatsh. **52**, 236 (1929); **62**, 101 (1933).
Weigert und Mitarb., Ber. Ber. **46**, 1207, 1884 (1913); Zeit. phys. Chem. **120**, 24 (1926); 775 (1931); **18**, 367 (1932).
Woroschtzoff und Griboff, Jour. russ. phys. chem. Ges. **2**, 920, 939 (1932).
K. Zimmer, Zeit. phys. Chem. **23**, 239 (1933).

Die Äthylenoxyde.

α-Keto-äthylenoxyde erleiden im Licht eine innere Umlagerung und verwandeln sich in Ketone oder Aldehyde nach dem Schema:

$$\underset{4'}{R_1{-}CO}{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH{-}CH}{-}\underset{4'}{R_2} \longrightarrow R_1{-}\underset{4'}{CO}{-}CH_2{-}\underset{4'}{CO}{-}R_2.$$

Von Ogden Bodforss wurden diese Umlagerungen bei folgenden Stoffen gefunden:

1. Benzoyl(m-Nitrophenyl)-oxidoäthan,
2. Benzoyl(p-Chlorphenyl)-oxidoäthan,
3. Benzoyl(phenyl)-oxidoäthan.

Wie man sieht, erfolgt keine Veränderung der Zahl der freien Valenzelektronen.

Dibenzoylstyrol.

Das Dibenzoylstyrol verwandelt sich im Licht nach vorübergehender Umlagerung in das Lakton der Triphenylkrotonsäure (Oliveri-

Mandalà und Calderaro)

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C\text{=}C\text{—}H \\ \quad\;\; | \qquad | \\ C_6H_5\text{—}C \quad C\text{—}C_5H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad \vdots \\ \quad\;\; O \qquad O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2\text{=}C\text{—}CO \\ \qquad\qquad | \qquad\quad > O \\ \qquad H\text{—}C\text{=}C\text{—}C_6H_5\,. \end{array}$$

Hier wird das Molekül an der Stelle angegriffen, wo die beiden O-Atome sich befinden, und es bildet sich ein stabileres Ringsystem.

Oliveri-Mandalà und Calderaro, Gazzetta chim. ital. **44**. II. S. 85 (1914).

Carvonkampfer.

Aus der Lösung des Carvons in verdünntem Alkohol entsteht beim Belichten infolge innerer Ringbildung der Carvonkampfer:

CH; CH_2, $C\text{—}CH_3$, CH_2; CH, CH_2, CO; $C - CH_3$ + Licht ⟶ CH; CH_2, $C\text{—}CH_3$, CH_2; CH, CH_2, CO; $C - CH_3$

Carvon — Carvonkampfer.

Der Carvonkampfer verwandelt sich weiter in ein Isomer und ein Dihydroisomer (Sernagiotto, Ciamician und Silber).

E. Sernagiotto, Gazzetta chim. ital. **48**, I, 52 (1913); **47**, I, 153 (1917). Acad. Linc. **23**. II, 70 (1914).

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **41**, 1931 (1908).

Menthon.

Aus Menthon wird ein Aldehyd-Iso-zitronellal (Ciamician-Silber):

$$\begin{array}{c} CH_3\;\;CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup\times\;) \\ CH_2\;\;CO \\ |\qquad| \\ CH_2\;\;CH_2 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CHCH : CHCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH_2C\!\!\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$$

Es bildet sich nach vorübergehender Umlagerung eine ungesättigtere Verbindung, d. h. es erfolgt eine Ringsprengung. Es ist anzunehmen, daß das eine Zwischenreaktion zur weiteren Photolyse, nämlich zur Molekülspaltung, ist.

Ciamician und Silber, Fotochimia d'Avenire, Bologna (1913). Ber. Ber. **51**, 214 (1918).

N-Chlorazetanilid.

Diese Substanz verwandelt sich im Licht in p-Chlorazetanilid:

$$CH_3CONClC_6H_5 \longrightarrow CH_3CONHC_6H_4Cl.$$

Das Lösungsmittel und verschiedene Zusätze beeinflussen die Umlagerung stark. Der Reaktionsmechanismus ist sehr kompliziert (Mathews, Williamson, Blanksma, Chattaway, Orton). Die Lichtabsorption wurde von Porter und Wilbur gemessen.

Hodges untersuchte die intramolekulare Umwandlung des N-Chlorazetanilids in Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, $CHCl_3$, CCl_4, Dekalin, Toluol, Zyklohexan bei 15^0, 23^0 33^0 und 366 mμ. Es entstehen außer p-Chlorazetanilid noch Azetanilid, Diazetylhydrazobenzol und die chlorierten Lösungsmittel.

Mathews u. Williamson, J. Am. Ch. S. **45**, 2574 (1923).
Blanksma, Rec. Trav. Chim. P. B. **22**, 290 (1903).
Chattaway u. Orton, J. Ch. Soc. **81**, 200 (1902).
Porter u. Wilbur, J. Am. Ch. S. **49**, 2145 (1927).
F. Hodges, J. Ch. S. 240 (1933).

Azoxynaphthalin.

Die Azoxyverbindungen gehen im Licht in die Oxyazo-Verbindungen über. Ein Beispiel ist die Umwandlung von Azoxynaphthalin in Oxyazonaphthalin; hier bildet sich durch Umlagerung ein Farbstoff (Baudisch und Fürst):

$$C_{10}H_7-N(O)=N-C_{10}H_7 \longrightarrow HO-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_7$$

Isopropyl- und Isobutyl-bromid.

Isopropylbromid lagert sich in Propylbromid um, Isobutylbromid in die tertiäre Form von Butylbromid (Ramart-Lucas und Salmon-Lesagneur, C. R. *186*, 39 [1928]).

Tetrabenzoyläthylen.

Nach Halban und Geigel verwandelt sich das weiße Tetrabenzoylaethylen

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}$$

im Licht zuerst, was schon Andres beobachtet hat, in die gelbe Form, die scheinbar dasselbe Molekulargewicht besitzt, und dann weiter in eine weiße Verbindung von unbekannter Zusammensetzung. Es könnte sich hier um Phototropie handeln.

v. Halban u. Geigel, Z. ph. Ch. **96**, 233 (1920).
Andres, Diss. Straßburg (1911).

Triphenylmethan und Triphenylchlormethan.

Zwischen Triphenylmethan und Triphenylchlormethan besteht nach Schlenk und Herzenstein ein Dunkel-Lichtgleichgewicht:

$$(C_6H_5)_3CCl + HC(C_6H_5)_3 \underset{\text{Dunkelheit}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} HCl + [(C_6H_5)_3C]_2,$$

Nach Lifschitz und Joffe erfolgt bei den Leukozyaniden, Carbinolen und Triphenylmethanderivaten im ultravioletten Licht folgende Umlagerung:

$$(H_2NC_6H_4)_3CCN \rightleftarrows \left[C \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} \right] CN.$$

Diese Umlagerungen stellen photochemische Gleichgewichte dar, bei denen die Dunkelstoffe farblose Nichtelektrolyte sind, die im Lichte in tief gefärbte Elektrolyte übergehen. Diese Körper repräsentieren eine Klasse der Dunkel-Lichtgleichgewichte, deren näheres photochemisches Studium wegen ihrer Einfachheit nur erwünscht wäre.

Schlenk u. Herzenstein, Ber. Ber. **43**, 3545 (1910). Lifschitz u. Joffe, Z. ph. Ch. **97**, 426 (1921).

3. Phototropieerscheinungen.

Einige organische Verbindungen besitzen die eigentümliche Eigenschaft, daß ihre Farbe am Licht eine Änderung erfährt, die im Dunkeln wieder zurückgeht. Wir haben es hier mit wahren oder vielleicht mit scheinbaren photochemischen Gleichgewichten zu tun. In manchen Fällen werden diese primären Vorgänge von Nebenreaktionen begleitet.

Die Phototropieerscheinung beruht auf bisher noch nicht genügend aufgeklärten intramolekularen Umlagerungen, die unter Umständen auch rein physikalischer Natur sein können. Viele phototrope Körper ergeben mehr Isomere, als die bisherige Theorie fordert. Der phototrope Farbwechsel wird nicht nur bei festen Stoffen, sondern auch, freilich nur selten, in Lösungen beobachtet.

Es ist anzunehmen, daß die Phototropie nicht auf den sichtbaren

Teil des Spektrums beschränkt ist, sondern daß sie auch im ultravioletten Teil (unsichtbare Phototropie) existiert. Ihre Feststellung wird nur viel schwieriger sein. In erster Linie kann die Änderung der Lichtabsorption und Lichtbrechung darüber Aufklärung geben.

Zuerst wurde diese Erscheinung von Marckwald (1899) und Biltz (1899) beobachtet. Marckwald entdeckte die Phototropie an dem wasserfreien Hydrochlorid des Chino-Chinolins und an dem von Zincke dargestellten farblosen Tetrachlor-α-ketonaphthalin, das sich am Licht rot-violett färbt.

CO — CCl_2 — CCl — CCl   oder   CO — CCl — CCl — CCl_2

Tetrachlor-α-Ketonaphthalin

Im Dunkeln geht die Farbe wieder zurück. Weiter fand er, daß sich das gelbe, wasserfreie Chinchinolinhydrochlorid im Licht grün färbt. Wirksam sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Biltz zeigte, daß sehr viele Aldehydphenylhydrazone $C_6H_4NH \cdot N=CH \cdot R$, z. B. Benzaldehydphenylhydrazon, Kumilosazon, Anisilosazon, Piperilosazon bei 80° im Licht sich dunkel färben und im Dunkeln wieder ihre ursprüngliche Farbe erhalten. Das Benzaldehydphenylhydrazon wird, wie Deecke nachwies, nach der Belichtung pleochroitisch. Seine Lichtempfindlichkeit wurde von E. Fischer entdeckt (vgl. auch Chattaway). Beim Übergang der Dunkelform in die Lichtform werden 300 cal. absorbiert. Ähnlich werden beim Übergang der gelben Form von Salizyliden-β-naphthylamin in die rote 2900 cal. aufgenommen.

Fulgide.

H. Stobbe hat mit seinen Mitarbeitern eine große Zahl von phototropen Körpern entdeckt und eingehend untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß es ganze Klassen von Körpern gibt, die diese Erscheinung zeigen; z. B. sind die Derivate der Butadiendikarbonsäure und ihres Anhydrids fast alle phototrop. Die Diaryle weisen eine schwache, die Triaryle eine starke Phototropie auf. Die Mono- und Tetraaryle zeigen keinen Farbwechsel im sichtbaren Spektrum. Es wäre interessant, auch ihr Verhalten im ultravioletten Teile zu untersuchen.

Die Derivate der genannten Säure wurden von Stobbe als Fulgide bezeichnet. Die meisten von ihnen ändern ihre Farbe von Gelb in Orangerot. Manche wieder, nämlich die farblosen, werden rotviolett. Die Diphenyldikarbonsäure und ihr Anhydrid haben folgende Struktur:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\diagdown \\ \quad\quad C{=}C{-}COOH \\ H\diagup \quad\quad | \\ H\diagdown \quad\quad | \\ \quad\quad C{=}C{-}COOH \\ C_6H_5\diagup \end{array} \; - H_2O \longrightarrow \; \begin{array}{l} C_6H_5\diagdown \\ \quad\quad C{=}C{-}CO\diagdown \\ H\diagup \quad\quad | \quad\quad\quad O. \\ H\diagdown \quad\quad | \\ \quad\quad C{=}C{-}CO\diagup \\ C_6H_5\diagup \end{array}$$

Diese Säure kann nur drei strukturidentische Formeln haben. Bei der Triphenyldikarbonsäure können nur zwei Raumisomere vorhanden sein. In der Tat erhält man aber mehr Isomere, als es die Theorie erfordert. Das orangerote α,δ,δ-Triphenylbutadiendikarbonsäureanhydrid wird im Licht blutrot. Im Dunkeln wird es wieder orangerot. Bei langer Belichtung erhält man ein neues Anhydrid. Bei Belichtung in der Lösung erhält man noch zwei neue Anhydride. Das Tetraphenylfulgid gibt 4 Isomere.

Das zitronengelbe α, δ-Diphenylbutadienkarbonsäureanhydrid ändert auch in fester Form seine Farbe. In der Lösung erhält man noch zwei neue weiße Anhydride. Ganz ähnlich verhalten sich auch das

α-Piperonyl-δ,δ-diphenylbutadiendikarbonsäureanhydrid,

α-Dimethoxyphenyl-δ,δ-diphenylbutadiendikarbonsäureanhydrid,

α-Piperonyl-δ,δ-dimethylbutadiendikarbonsäureanhydrid.

Das Triphenylfulgid erleidet im Lichte folgende Umlagerungen:

$$\begin{array}{l} H\diagdown \\ \quad\quad C{=}C{-}CO\diagdown \\ C_6H_5\diagup \quad\quad | \quad\quad\quad O \\ C_6H_5\diagdown \quad\quad | \\ \quad\quad C{=}C{-}CO\diagup \\ C_6H_5\diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\diagdown \\ \quad\quad C{=}C{-}CO\diagdown \\ H\diagup \quad\quad | \quad\quad\quad O \\ C_6H_5\diagdown \quad\quad | \\ \quad\quad C{=}C{-}CO\diagup \\ C_6H_5\diagup \end{array} \longrightarrow$$

orange — I. blutrot, labil

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ C_6H_4\langle \; C \quad CO\diagdown \\ \quad\quad CH{-}CO\diagup O{-}H_2 \\ CH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ C_6H_4\langle \; C{-}CO\diagdown \\ \quad\quad C{-}CO\diagup O \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

II. weiß, labil — III. weiß, stabil

Jod beschleunigt die Lichtwirkungen.

H. Stobbe und K. Mallison beschreiben eine neue Gruppe phototroper Substanzen, als deren Grundtyp die Diazetyl-p(2)-diaminostilben-o(2)-disulfonsäure zu gelten hat. Ihre Struktur ist die folgende:

$$CH_3CONH\langle\;\;\rangle CH : CH\langle\;\;\rangle NHCOCH_3.$$
$$\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad | $$
$$\quad\quad SO_3H \quad\quad SO_3H$$

Diese hellgelbe Verbindung wird im Licht der kürzeren Wellen von 400 bis 270 mμ rotbraun; langwelliges Licht wirkt aufhellend. Auch die Salze dieser Säure sind phototrop. Der Vorgang ist umkehrbar. In einer H_2-Atmosphäre findet keine Erregung statt. Am stärksten erfolgt sie im trocknen Sauerstoff. Feuchtigkeit wirkt beschleunigend. Im Vakuum findet keine Reaktion statt. Somit ist O_2 als Reaktionskomponente anzusehen. Nach der Erregungsreaktion findet man einen geringen Teil von Sauerstoff in Ozon verwandelt.

Stobbe und Fr. Dünnhaupt haben folgendes gefunden: Stilben, seine Disulfosäure, Dinitroso- und Dinitrostilbene, Dinitrosulfosäure und Dichlordisulfosäure sind nicht phototrop.

Das Diazetylderivat
$$\left.\begin{matrix}CH_3CONH\\HO_3S\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH : CHC_6H_3\left\langle\begin{matrix}NHCOCH_3\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

und

das Diformylderivat
$$\left.\begin{matrix}CHONH\\HO_3S\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH : CH_6H_3\left\langle\begin{matrix}NHCHO\\HSO_3\end{matrix}\right.$$

sind stark phototrop, im Dunkeln fast farblos, im Licht rotbraun,

Ersetzt man die aliphatischen Alkyle durch aromatische Reste, Benzoyl, Nitrobenzoyl, Aminobenzoyl, so erlischt die Phototropie. Das Diazetyl- und das Diformylderivat der Diaminodibenzoyldiaminostilbendisulfosäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_3CO\overset{(4)}{N}HC_6H_4CO\overset{(4)}{N}H\\\underset{(2)}{HO_3S}\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH : CHC_6H_3\left\langle\begin{matrix}\overset{(4)}{N}HCOC_6H_4\overset{(4)}{N}HCOCH_3\\\underset{(4)}{HSO_3}\end{matrix}\right.$$

und

$$\left.\begin{matrix}CHONHC_6H_4CONH\\HO_3S\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH : CHC_6H_3\left\langle\begin{matrix}NHCOC_6H_4NHCHO\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

und ebenso die Diaminodibenzoyldiaminodibenzoyldiaminostilbendisulfosäure sind nicht phototrop; dagegen ist ihr Diazetylderivat:

$$\left.\begin{matrix}CH_3CONHC_6H_4CONHC_6H_4CONH\\HO_3S\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH :$$
$$: CHC_6H_3\left\langle\begin{matrix}NHCOC_6H_4NHCOC_6H_4NHCOCH_3\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

sehr stark phototrop.

Eine farblose alkoholische Lösung von Benzaldehydphenylhydrazon wird im Licht rot (H. Stobbe und R. Nowak). Das feste, phototrop erregte Hydrazon löst sich dagegen farblos auf. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß hier eine Oxydation vorliegt. Es tritt nämlich

ein deutlicher Aldehydgeruch auf, und es scheiden sich gelbe Kristalle von Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH : N \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}} \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}} \cdot N : CHC_6H_5 \end{array}$$

ab. Auch Benzaldehyd und Benzoesäure wurden nachgewiesen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt keine Farbveränderung.

Ähnlich verhalten sich das p-Bromphenylhydrazon des Benzaldehyds, die Phenylhydrazone von Cuminol, Anisaldehyd, Piperonal und Azetaldehyd.

Untersuchungen von Padoa und anderen.

Padoa untersuchte gemeinsam mit Santi den Farbwechsel an Tolylosazon, Naphthylosazon, Piperylosazon und anderen Osazonen, mit Foresti und Graziani eine andere Reihe von Körpern, darunter Salizyliden-β-Naphthylamin, Salizyliden-o-chloranilin, Benzaldehydphenylhydrazon $C_6H_5CH{=}N{\cdot}NHC_6H_4$, Salizyliden-m-toluidin $(OH)C_6H_4CH{:}NC_6H_4CH_3$, (die beiden letzten Körper wurden auch von Senier und Sheppard und Clark untersucht), Indol in Ätherlösung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle CH,$$

Hydrazone $C_6H_4NHN : CHR$, Hydrazine $C_6H_4NHNH_2$.

Dabei hat sich folgende Regel ergeben: Sind fast alle 4 Wasserstoffe der Osazonmolekel durch aromatische Reste ersetzt, so ist die Verbindung nicht phototrop. Z. B. sind die Methylphenylosazone des Benzyl-, Anisyl-, Piperylhydrazins, die Diphenylosazone des Benzyl- und Anisylhydrazins nicht phototrop.

Zusammen mit Zazzaroni hat Padoa die Reaktionsgeschwindigkeit der phototropen Umwandlung von p,p-Diamidostilben-o-disulfonsäure gemessen und gefunden, daß der Verlauf bimolekular ist. Die entgegengesetzte Reaktion ist monomolekular. Temperaturkoeffizient = 1,07 (zwischen — 10 und + 20⁰).

$$\begin{matrix}\overset{4}{H_2N}\\ \underset{2}{HO_3S}\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3CH{=}CHCOH_3\Big\langle\begin{matrix}\overset{4}{NH_2}\\ \underset{2}{SO_3H}\end{matrix}\,.$$

Padoa nimmt Polymerisation an.

Mit Tabellini und Minganti hat er den Einfluß der Temperatur auf die Phototropie untersucht.

Senier berichtet, daß manche Körper, z. B. Salizyliden-p-anisidin,

erst bei tiefen Temperaturen phototrop werden. Wahrscheinlich besitzt die entgegengesetzte Reaktion einen großen Temperaturkoeffizienten. Die Lichtreaktion wird zurückgedrängt und tritt erst bei tiefen Temperaturen auf, wo die Dunkelreaktion stark abnimmt.

Von Graziani wurden verschiedene Hydrazone auf Phototropie geprüft und die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Struktur untersucht. Die nachfolgende Zusammenstellung ergibt die von ihm erhaltenen Resultate. X bedeutet das Halogen; + bedeutet phototrop und — nicht phototrop.

Hydrazon X-Phenylhydrazon des Benzaldehyds	X p-Brom...	 o-Chlor...	 m-Chlor...	 p-Chlor...
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_5$	+	—	+	+
X—Phenylhydr. v. Anisaldehyd				
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_4OCH_3$	—	—	+	—
„ v. Zimtaldehyd				
X—$C_6H_4NHN{=}CHCH{=}CH—C_6H_5$	+	—	+	+
„ v. Kuminol				
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_4(CH_3)_2$	+	—	+	+
„ v. Piperonal				
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_3\langle{O \atop O}\rangle CH_2$	—	—	+	—
„ p-Toluylaldehyd				
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_4CH_3$	—	keine Ang.	+	unbest.
„ v. Vanillin				
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_3(OH)(OOH_3)$	—	keine Ang.	keine Ang.	—
„ v. Salizylaldehyd				
X—$C_6H_4NHN{=}CHC_6H_4(OH)$	+	—	schwach	—

Wie zu ersehen, begünstigt die m-Stellung das Auftreten der Phototropie. Die o-Stellung hebt sie ganz auf. In der p-Stellung erhält man keine eindeutigen Resultate.

Nach Brewster und Millam sind von den zahlreichen Anilen des 5-Brom-Salizylaldehyds die meisten phototrop.

Nach den Versuchen von Bovini und Graziani sollen die Diphenyl-, Methylphenyl-, Benzylphenyl-, Phenyl-β-naphthyl-, Ditolylhydrazone der eben angegebenen Verbindungen keine Phototropie zeigen. Die beiden Autoren diskutieren weiter die Frage nach den möglichen Konstitutionsformeln, die mit der Phototropieerscheinung verbunden sein können.

Andere Untersuchungen.

Weigert hat das farblose β-Tetrachlor-α-ketonaphthalin nochmals untersucht. In der Lösung erfolgt kein Farbwechsel. In festem Zustand färbt es sich nur bei Belichtung in bestimmten Richtungen

zur Kristallfläche. In den verschiedenen Richtungen im Kristall ist auch die Absorption im Ultraviolett verschieden. In der C-Achse ist sie bei $\lambda = 395 - 375\ m\mu$ am schwächsten und konstant, die Erregung ist aber am stärksten. Die Aufhellung erfolgt durch Wärme und durch die von den neu gebildeten violetten Substanzen absorbierten, gelbgrünen Strahlen. Der Vorgang ist rein physikalisch. Durch das Licht erfolgt eine Verschiebung der Atome und Moleküle, die die entsprechenden optischen Effekte ergeben. Wie schon oben angegeben wurde, hat die Substanz folgende Struktur:

```
      CH   CO               CH   CO
  CH//\C/\\CCl2          CH//\C/\\CCl
I   |   ||   |   oder II   |   ||   |
  CH\\/C\/\\CCl          CH\\/C\/ CCl ,
      CH   CCl              CH   CCl2
```

wobei die Formel I die wahrscheinlichere ist.

Nach Singh färbt sich α-Naphthylaminkampfer im Licht grün; der Vorgang ist umkehrbar. Nach Singh und Bhaduri spielt das Lösungsmittel eine große Rolle, indem die Phototropie in $CHCl_3$, $CHBr_3$, CCl_4, C_2Cl_6, Methylenjodid auftritt, dagegen in Alkohol, Azeton, Benzol, $C_2H_4Br_2$, Jodäthyl, Jodmethyl nicht; Wasser wirkt hemmend. Bei zu langer Belichtung treten Oxydationserscheinungen und andere Prozesse auf. Die grüne Form scheint ein Chinhydron aus Keto- und Enolform zu sein. Anorganische Körper, wie $Hg_3S_2J_2$, HSHgCNS, JHgCNS, die orangegelb gefärbt sind, erleiden nach Rao und Watson eine phototrope Veränderung, wobei das Medium, wie Agar-Agar, Gelatine, Kollodium, in dem sie eingebettet sind, fördernd auf den Farbwechsel wirkt.

Nach Child und Smiles sollen gut gereinigtes p-Disulfooxyanilid und p-Disulfooxyanilin keine Phototropie ergeben. Heilbron und Mitarbeiter haben phototrope Umwandlungen bei Phenylsemicarbazon des Zimtaldehyds $NH_2CO\,N(C_6H_5)N = CH \cdot CH = CHC_6H_5$ und anderen ähnlichen Verbindungen untersucht. Das aktive Gebiet liegt im Ultraviolett. Gheorgiu und Mitarbeiter haben die Phototropie bei einer Reihe von Semikarbazonen geprüft. Rao, Watson, Varahalu, Narasimhaswami haben einen ähnlichen Farbwechsel bei Verbindungen vom Typus Hg(X) CNY, HgX_2 2HgY, wo X durch Cl, Br, J, HS usw. und Y durch O, S, Se zu ersetzen sind, und bei Verbindungen vom Typus $2HgSHgX_2$ oder 2HgSHgX gefunden.

Die Zahl der phototropen Körper wächst ständig. Der Untersuchungsbereich liegt bisher nur im sichtbaren Teil des Spektrums; doch gibt es ohne Zweifel noch ein großes Gebiet der Phototropie in den unsichtbaren Teilen des Spektrums. Phototropie zeigt sich meist bei organischen Körpern von kompliziertem Bau; sie hängt von der

Konstitution des Körpers ab. Allem Anschein nach haben wir es hier mit intramolekularen Umwandlungen, die im Licht vor sich gehen, zu tun. Im allgemeinen dürfte es sich um Gleichgewichte handeln, die durch das Licht nach der einen oder anderen Seite hin verschoben werden. Die angehängten Radikale beeinflussen das Gleichgewicht stark. Wir erhalten ein ähnliches Bild wie für die Erscheinung der Bromaddition an die Doppelbindung und die stereoisomeren Umwandlungen bei den Doppelbindungen. Die Phototropie beschränkt sich nicht nur auf organische Körper. Wir besitzen auch Beispiele, wie wir eben gesehen haben, wo anorganische Verbindungen diese Erscheinung ergeben.

J. Mourélo hat einen umkehrbaren Farbwechsel auch bei CaS, SrS und dem smaragdgrünen $NiSO_4$ gefunden. Damit diese Sulfide den phototropen Farbwechsel ergeben, müssen ihnen Spuren von Salzen von Mn, Bi zugegeben werden, und es muß ein Überschuß von Schwefel vorhanden sein. Mit anderen Worten: es müssen die Bedingungen, die zur Herstellung gut leuchtender Phosphore notwendig sind, erfüllt sein. Wir haben hier ein festes Gebilde von Polysulfiden vor uns, die im Lichte anfangs rot, dann violett werden. Im Dunkeln soll die Substanz wieder farblos werden. Näheres darüber ist noch nicht bekannt.

Phototropie.

Biltz und Mitarb., Ann. Chem. **305**, 1, 170 (1899); Zeit. phys. Chem. **30**, 527 (1899).
Brady und McHugh, Jour. Chem. Soc. **125**, 547 (1924).
Brewster und Millam, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 763 (1933).
Cawley, Chem. News, **63**, 88 (1891).
Chattaway, Jour. Chem. Soc. **89**, 462 (1906).
R. Child und S. Smiles, Jour. Chem. Soc. 2696 (1926).
E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 135 (1877).
Gallagher, Bull. Soc. chim. France **29**, 961 (1921).
C. V. Gheorgiu und Mitarb., Bull. Soc. Chim. Fr. **53**, 1442 (1933); **42**, 195 (1930).
Gibbs, Williams und Pratt, Philippine Jour. Sci. **7**, 79 (1912).
Graziani und Bovini, Gaz. chim. ital. **43**, II, 563, 674 (1913).
Halban und Geigel, Zeit. phys. Chem. **96**, 233 (1920).
Heilbron, Hudson und Huish, Jour. Chem. Soc. **123**, 2273 (1923).
Heilbron und Wilson, Jour. Chem. Soc. **105**, 2892 (1914); **103**, 377, 1504 (1913); **101**, 1482 (1912).
Job und Emschwiller, C. R. **177**, 313 (1923).
Marckwald, Zeit. phys. Chem. **30**, 140 (1899).
J. Mourélo, C. R. **158**, 122 (1914); **160**, 174 (1915); Chem. Ztg. **33**, 780 (1909); Chem. News, 289 (1920).
M. Padoa und Mitarb., Atti Linc. **24**, 828 (1918); **18**, I, 694 (1909); II, 302 (1911); **20**, I, 675; II, 196, 288, 312 (1911); **22**, II, 500, 576 (1913); **21**, II, 188, 192 (1912); **18**, II, 269, 559 (1909).
Phipson, Monde, **53**, 353 (1880).
Rao und Watson, Jour. phys. Chem. **32**, 1342, 1354 (1928); Jour. Indian Inst. Sci. **12**, 1 (1929).

Rao, Varahalu und Narasimhaswami, Nature **124**, 303 (1929).
Reimer, Jour. Amer. Ch. Soc. **47**, 783 (1925).
Rice, Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 222 (1913); **46**, 214, 2319 (1924).
A. Senier und Mitarb., Jour. Chem. Soc. **95**, 218, 441, 1943 (1909); **101**, 195, 1950 (1912); **99**, 208 (1911).
Singh und Mitarb., Indian Jour. Chem. Soc. **1**, 45 (1924); Jour. Chem. Soc. **121**, 872 (1922), Far. Soc. **27**, 428 (1931).
H. Stobbe und Mitarb., Ann. Chem. **359**, 1 (1908); Zeit. Elektroch. **14**, 482 (1908); Sächs. Akad. **74**, 161 (1922); Ber. Ber. **46**, 1226, 2387 (1913).
Stoermer und Ladewig, Ber. Ber. **47**, 1803 (1919).
Thormann, Diss. Leipzig (1912).
Wöhler, Ann. Chem. **130** (1874).
F. Weigert, Zeit. Elektroch. **24**, 222 (1918).
Wilson und Macaulay, Jour. Chem. Soc. **125**, 527 (1924).

II. Photochemische Polymerisation und Kondensation.

Viele Polymerisationen der ungesättigten Verbindungen können auch im Dunkeln hervorgerufen werden. Man erhält entweder zyklische Verbindungen aus vier oder sechs Gliedern im Ringe oder Fadenketten verschiedener Länge. S. Lebedew schlägt vor, diese Klasse der Reaktionen in folgende Haupttypen einzuteilen:

I. Der Styroltypus ($C_6H_5CH : CH_2$) ergibt hochmolekulare Kohlenwasserstoffe von noch unbekannter Struktur.

II. Der Stilbentypus ($C_6H_5CH : CHC_6H_5$) ergibt meist Verbindungen mit viergliedrigem Ring.

III. Der Azetylentypus (CH : CH) führt zu Benzolderivaten.

IV. Der Allentypus $CH_2 : CH : CH_2$ führt zu Zyklobutanderivaten.

V. Der Divinyltypus ($CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$) liefert Derivate des Zyklohexans und andere hochmolekulare Verbindungen.

Im Licht erhält man öfters ganz neue Verbindungen, die man im Dunkeln nicht erhalten kann. In der Natur hat man in der Pflanzenwelt mit derartigen Polymerisationsprodukten sehr viel zu tun. Es ist wohl anzunehmen, daß die meisten von ihnen, vor allem Öle, Harze, Wachse, Kautschuke verschiedenster Art, auf dem Wege der Photopolymerisation entstanden sind. Eine eingehende und systematische Untersuchung der Photopolymerisation ist deshalb sehr erwünscht.

Auch die zyklischen ungesättigten Verbindungen, besonders der Anthrazenreihe, liefern im Licht eine Reihe von Polymerisationsprodukten. Meist erhält man eine Verdoppelung des Moleküls.

Der Übersichtlichkeit wegen ordnen wir den vorhandenen Stoff in folgende Teile: 1. Äthylenreihe, 2. Azetylenreihe, 3. aromatische Verbindungen (Anthrazen-, Naphthalin-, Benzolreihe) und 4. Verschiedenes.

Äthylenreihe.

Äthylen.

In der älteren Literatur findet man Andeutungen darüber, daß Äthylen bei langem Belichten flüssig wird; die Zusammensetzung des entstandenen Produktes wurde jedoch nicht bestimmt. In neuerer Zeit wurde von Berthelot und Gaudechon bewiesen, daß Äthylen bei Belichtung mit dem äußersten Ultraviolett ein dickflüssiges, wachsartiges polymeres Produkt von unbekannter Zusammensetzung bildet. Zwischenprodukte sollen Azetylen und H_2 sein (Mooney und Ludlam, Far. Soc. *25*, 442 (1929)). Die Absorption beginnt bei 210 mμ und ist von 185 mμ an vollständig. Bei 175 mμ erfolgt Prädissoziation (Price, Phys. Rev. *45*, 843 (1934)). Es treten ziemlich diffuse Banden auf. Die Spaltungsarbeit in $2CH_2$ wurde zu 7,05 eV berechnet.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt gleichzeitig eine Oxydation; es bilden sich CO_2, CO, Ameisensäure und Azetylen (Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. *150*, 1169, 1517, 1327, 1690 (1910); *155*, 207 (1912).

Vinylbromid und -chlorid.

Ersetzt man einen Wasserstoff des Äthylens durch Brom oder Chlor, so erhält man das sogenannte Vinylbromid bzw. -chlorid:

$$CH_2 : CHBr \text{ bzw. } CH_2 : CHCl.$$

Diese Verbindungen lassen sich bei verhältnismäßig nicht sehr tiefen Temperaturen leicht zu einer Flüssigkeit kondensieren.

Beim Belichten des flüssigen Vinylbromids in Quarzgefäßen mit dem Licht der Quarzlampe erhält man in einigen Minuten ein weißes festes Produkt. Kohlenstofftetrachlorid wirkt in alkoholischer Lösung als starker Katalysator (Peskoff).

Nach den neuen Anschauungen erfolgt dabei eine Photopolymerisation unter Bildung von Fadenkettenmolekülen:

$$n(CH_2 = CHCl) \longrightarrow (\text{—}CH_2\text{—}CHCl\text{—})n.$$

Es bildet sich das sog. Polyvinylchlorid bzw. bromid.

Das Vinylbromid wurde zuerst von Regnault hergestellt (1835). Die erste Angabe über die Photopolymerisation von Vinylbromid im Sonnenlicht rührt von A. Hoffmann (1860) und M. Lwoff (1878) her. Die Versuche wurden von J. Ostromysslensky wiederholt und bestätigt (1915).

Über die Photopolymerisation von Vinylchlorid im Sonnenlichte berichtete zuerst Baumann (1872).

Die Beobachtungen waren aber nicht genau; tatsächlich werden die beiden Körper, in reinem Zustand oder in reinem Alkohol gelöst, nur

durch die Einwirkung der äußersten ultravioletten Strahlen der Quarzlampe polymerisiert. Weder Sonnenlicht noch Kohlenbogen- oder Uviollampenlicht wirken ein. Das steht auch im Einklang mit der Art ihrer Absorptionsspektren und mit theoretischen Überlegungen. Von beiden Streifen der photochemischen Absorption der beiden Halogene ist hier der zweite wirksam, der etwa bei 220 mμ liegt. Die Halogene spielen hier die Rolle eines inneren Katalysators, der den Prozeß beschleunigt und gewissermaßen auch richtet, indem sich vorzugsweise ein Polymerisationsprodukt von bestimmter Fadenkettenlänge bildet. Das reine Äthylen, das seinen Absorptionsstreifen ebenfalls im äußersten Ultraviolett besitzt, gibt ein Gemisch von verschiedenen Produkten.

Eine Reihe von Derivaten der Äthylenreihe gibt hochmolekulare Polymerisationsprodukte; der natürliche Kautschuk ist ein Polymerisationsprodukt von Methyldivinyl (Isopren) von der Zusammensetzung

$$n(CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2)$$

Wir können der Einfachheit halber alle Produkte, die eine ähnliche Struktur und Eigenschaften haben, als »Kautschuke« bezeichnen. Weder Baumann noch Lwoff haben die enge Beziehung, die zwischen diesem Körper und dem natürlichen Kautschuk besteht, erkannt. Die Wirkung der Sonne beruht auf der Wirkung der Wärme, die den im Dunkeln langsam verlaufenden Prozeß beschleunigt. Es können aber auch verschiedene Katalysatoren, die als Verunreinigungen auftreten, wirksam sein (s. w. u.). Da diese Reaktion als Prototyp der organisch-technischen Photosynthese angesehen werden kann, so ist ihre Erforschung von großer Bedeutung.

Die Polymerisation des Vinylchlorids geht im Dunkeln sehr langsam vor sich, im Licht bedeutend schneller. Verschiedene Katalysatoren steigern die Geschwindigkeit im Licht und lassen den Prozeß chemisch leicht durchführen. Der Vorgang bei der Photopolymerisation ist noch gar nicht erforscht. Es ist noch unbestimmt, ob wir hier ein Gleichgewicht haben oder nicht, ob die Reaktion bis zum vollständigen Verbrauch des Vinylchlorids verläuft oder nicht, ob das Vinylchlorid sich an das Polymerisationsprodukt kolloidal anlagert oder nicht. Auch die optischen Verhältnisse sowie das Gebiet der aktiven Strahlen und die Lichtabsorption des entstandenen Produktes sind noch vollständig unbekannt. Ohne diese Vorarbeiten ist die wirtschaftliche Verwendung dieser Reaktion zur technischen Massenfabrikation sehr erschwert.

Von Plotnikow wurde diese Polymerisation zuerst kinetisch im Quarzlampenlicht untersucht. Wirksam sind die Strahlen von etwa 220 mμ. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus Methyl- oder Äthylalkohollösung ab, der zu einem leichten Pulver von großer Adsorp-

tionskraft eintrocknet. Wird das trockene Pulver zugleich mit einem Schälchen mit Alkohol unter eine Glasglocke gebracht, so zieht es den Alkohol so stark an, daß es über Nacht ganz naß wird. Das Polymerisationsprodukt löst sich in den meisten Lösungsmitteln wie Alkoholen, Azeton, Benzol sehr wenig auf, etwas besser in Monochlorbenzol, CS_2, CCl_4 und sehr gut in Phenylazetat; gießt man die letzte Lösung auf eine Glasplatte, so bleibt der Stoff nach dem Verdunsten des Phenylazetats als ein klarer durchsichtiger Fi'm zurück, der leider mit der Zeit trübe und brüchig wird. Gelänge es, einen solchen Film dauerhaft zu machen, so könnte er in Konkurrenz mit dem Nitrozellulosefilm treten, weil er nicht brennt. Mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln ergibt die Substanz interessante Gemische; z. B. liefert das Schmelzen mit Zedernöl ein schönes gelbes Wachs. Ähnlich verhält es sich mit französischem Terpentin, Kienöl und Kampfer, wenn auch nicht so schön. Mit Rizinusöl erhält man einen weißen Brei, mit Tetralin und Anilingelborange Gallerten, mit Peruviabalsam, Rosmarinöl, Kopaivabalsam, Naphthalin, Benzoesäure usw. dunkle, plastische, ziemlich harte Massen. Mit Paraffinöl, Rüböl, Mohnöl, Leinöl, Wachs vermischt sich die Substanz gar nicht. Die Bildung plastischer Massen spricht für die hochmolekulare Struktur bestimmter Art des Stoffes. Ähnliche Eigenschaften besitzen auch andere hochpolymerisierte Körper, wie Polystyrole, Polyvinylazetat usw., die sich in der letzten Zeit vielfacher technischer Anwendungen zur Herstellung künstlicher Lacke, Harze usw. erfreuen. Aus Polyvinylchlorid und Polyvinylazetat erhält man einen festen Körper Vinylith 80, aus Polyacrylsäurester Troluloid, Acronale, Plexigum, aus Polyvinylazetat Vinnopas, Mowilith, Luglas (Sicherheitsglas), aus Butadienpolymeren kautschukartige Körper, aus Polyvinylalkohol Vinazol, aus Polyvinyläther wachsartige Produkte usw. Durch Reduktionsreaktionen kann man das Halogen entfernen oder durch CH_3, C_2H_5-Radikale usw. ersetzen; man erhält dann, wie Ostromysslensky gezeigt hat, kautschukähnliche, wenn nicht mit ihm identische Massen. Über die Molekulargröße und Molekularstruktur des Vinylchlorid-Polymers ist man noch nicht im klaren. Ostromysslensky und Pummerer nehmen Ringstruktur, Staudinger Fadenketten an (s. auch Flumiani). Der Reaktionsverlauf einer Vinylchloridlösung in Methylalkohol im vertikalen Quarzlampenthermostaten (s. S. 320, Fig. 186) ist linear (Tabelle 90).

Tabelle 90.

Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante K für Vinylchlorid in Methylalkohol (14,4 g pro Lit.; T = 21°).

T (Stunden)	0	1	2	3	4	5	6	Mittel
$K \cdot 10^3$	—	27	27	27	26	27	25	27

Dem Grotthuss-van't Hoffschen photochemischen Absorptionsgesetz entsprechend, strebt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentrationsvergrößerung einem Grenzwert zu, aber langsamer, als es sein sollte, was wohl durch die störende Wirkung des sich ausscheidenden und das Licht diffus streuenden Niederschlags erklärt werden kann (s. Tabelle 91).

Tabelle 91.

Gehalt der Lösung an Vinylchlorid (g pro Lit.)	$K \cdot 10^3$ bei 21^0
7,2	14
14,4	27
28,76	52,5
49,6	57
99,2	63

In der Tabelle 92 ist die Änderung der Konstante K mit dem Lösungsmittel angegeben.

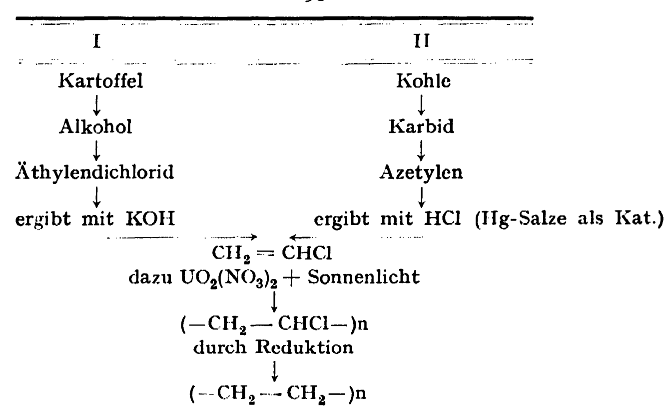
Tabelle 92.

Lösungsmittel	$K \cdot 10^3$
CS_2	0,0
Toluol	1,5
Benzol	2,0
Äther	15,0
Methylalkohol	21,0
Azeton	23
CCl_4	60 bis 99

Schwach katalytisch im Sonnenlicht wirken Fe-, Co-, Ni-, Mn-, V-, Cu-Salze, sehr stark dagegen die UO_2-Salze, besonders $UO_2(NO_3)_2$. In wenigen Stunden ist die Reaktion bei mittelstarkem Sonnenlicht praktisch zu Ende. Infolge der Abschwächung des Lichtes durch den wie Quark dichten Niederschlag und der starken Adsorption des Vinylchlorids durch den Niederschlag geht die Reaktion nicht ganz zu Ende, aber immerhin bis zu 80—90%. Somit ist eine gute photochemische Methode für die technische Herstellung des Photopolymerisationsproduktes gegeben. Das Vinylchlorid selbst kann auf zwei Wegen gewonnen werden, die in der Tabelle 93 schematisch angegeben sind.

Über die kolloidchemischen Eigenschaften der Kautschuke und der hochmolekularen Verbindungen überhaupt gibt es eine große Literatur. Es ist erst in der letzten Zeit gelungen, eine quantitative Beziehung zwischen der Viskosität und der Länge des Fadenmoleküls (Zahl der C-Atome in der Kette) festzustellen. Besonders

Tabelle 93.



hervorgetan haben sich hier Staudinger, Pummerer, Hess, Meyer, die Fabrik Griesheim-Elektron u. a.

E. Baumann, Ann. Chem. **163**, 317 (1872).
A. Hoffmann, Ann. Chem. **115**, 271 (1860).
Flumiani, G., Zeit. Elektroch. **32**, 221 (1926); Koll. Zeit. **45**, 152 (1928).
Griesheim-Elektron, D. R. P. 281 877 (1913).
M. Lwoff, Ber. Ber. **11**, 1258 (1878).
J. Ostromysslensky, Jour. russ. phys. chem. Ges. **47**, 1937 (1915), **44**, 204 (1912) u. a.
J. Plotnikow, Zeit. wiss. Photogr. **21**, 117 (1922); s. auch India Rubber World, **71**, 281 (1925); DRP. 362666 (1922).
V. Regnault, C. R. 15, 363 (1835).
H. Staudinger, Hochmolekulare organ. Verb., Berlin (1932); Vgl. Sonderheft Kolloidzeitsch. Bd. **53** (1930) und Zeit. Elektrochem. Bd. **40** (1934).

Vinylnitrit CH_2:CHONO.

Von Wieland und Sakellarios wurde das Vinylnitrit hergestellt; es ist sehr lichtempfindlich und bildet schon im gewöhnlichen Licht ein hochmolekulares Produkt, das beim Erhitzen verpufft. Vermutlich haben wir es hier mit einem Produkt zu tun, das ähnliche Struktur wie das von Vinylbromid hat, sich in seinen Eigenschaften jedoch infolge des Vorhandenseins großer Mengen von O_2-Atomen von jenem unterscheidet. Photochemisch ist die Verbindung und die Reaktion nicht untersucht worden.

H. Wieland und Sakellarios, Ber. Ber. **52**, 898 (1919).

Vinyldibromid und -dichlorid.

Die symmetrischen Verbindungen CHBr : CHBr (Anschütz), CHBr : CHCl (Sabanejeff) polymerisieren sich im Licht nicht;

dagegen polymerisieren sich die unsymmetrischen $CH_2 : CBr_2$ (Sawitsch, Regnault, Baumann, Staudinger, Feisst, Demose), $CH_2 : CCl_2$ (Kraemer) und $CH_2 : CBrCl$ (Denzel, Biltz).

Die Struktur der Photoprodukte ist unbekannt und von kristallinischem Charakter.

Anschütz, Ber. Ber. **12**, 2075 (1879).
E. Baumann, Ann. Chem. **163**, 317 (1872).
Biltz, Ber. Ber. **35**, 3524 (1902).
Demose, Ber. Ber. **11**, 1307 (1878).
Denzel, Ann. Chem. **195**, 206 (1879).
Feisst, Diss. Freiburg (1930).
Kraemer, Ber. Ber. **3**, 216 (1870).
Regnault, Ann. Chem. **9**, 151 (1838); Jour. prakt. Chem. **18**, 80 (1839).
A. Sabanejeff, Ann. Chem. **216**, 259 (1882).
Sawitsch, Jahresber. Chem. **431** (1860).
H. Staudinger, Helv. chim. Acta, **13**, 832 (1930).

Tetrajodäthylen.

Ähnlich den Alkyljodiden haben die ungesättigten Jodverbindungen ebenfalls die Tendenz zu zerfallen.

Das $CJ_2 : CJ_2$ polymerisiert sich schon nicht mehr, sondern zersetzt sich im Licht (Nef, Schlenk und Litzendorff).

Nef, Ann. Chem. **298**, 341 (1897).
Schlenk und Litzendorff, Ber. Ber. **37**, 3453 (1904).

Jod-Propylenderivate.

Jodpropylen $CH_2J—CH : CH_2$ (Tyndall, Lwoff) und $CH_3CJ : CJ_2$ (Liebermann) zersetzen sich ebenfalls im Licht.

Tyndall, Jahresber. d. Chem. S. 110 (1868); Proc. Roy. Soc. **17**, 92 (1868).
Liebermann, Ann. Chem. **135**, 275 (1865).

Akrylsäureester $CH_2 : CHCOOR$.

Nach Boehm polymerisiert sich dieser Körper leicht zu glasartigen Massen.

Methylakroleinamin

polymerisiert sich zu einer kautschukartigen Masse, dem sogen. Silberrodschen Pyridinkautschuk.

Hexylen

$$\begin{array}{c} CH{=}CH_2 \\ | \\ (CH_2)_3CH_3 \end{array}$$

polymerisiert sich zu Öl von unbekannter Zusammensetzung.

Hexadezylen

$$\begin{array}{c} CH{=}CH_2 \\ | \\ (CH_2)_{13}CH_3 \end{array}$$

verhält sich ähnlich.

Vinylazetate.

Die ersten Beobachtungen über die Photopolymerisierung des Vinylmonoazetats $CH_2{=}CHOOCCH_3$ zu durchsichtigen glasigen Harzmassen sind von Ostromysslensky und Griesheim-Elektron (Patentanmeldung) gemacht worden. Das Vinylmonochlorazetat $CH_2{=}CHOOCCH_2Cl$ verhält sich ähnlich. Kia-Hhwe-Jeu und Alyea untersuchten diese Substanz im Licht von 313 mμ und fanden, daß Pyrogallol, Hydrochinon usw. hemmend (desaktivierend) wirken. Taylor und Vernon haben die Quantenausbeute bei 230—254 mμ etwa gleich 100% und zwischen 300—400 mμ etwa 100000% gefunden. (Technische Anwendungen s. Klatte, Cofman, de Vore, Tollet, Kuhl, Rayleigh u. a.)

Cofman und de Vore, Nature **123**, 87 (1929).
Griesheim-Elektron, D. R. P. 281687, 281688 (1913).
Kia-Hhwe-Jeu und H. Alyea, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 575 (1933).
Klatte und Tollet, USA. Pat. 1241738 (1917).
Kuhl, Jour. Chem. Soc. Indus. **34**, 613 (1915).
J. Ostromysslensky, Jour. russ. ph. Ch. Ges. **47**, 1937 (1915) und and. Jahrgänge.
Rayleigh, Nature **127**, 645 (1928).
Taylor und Vernon, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 2537 (1931).

Styrol (Vinylbenzol).

Ersetzt man im Äthylen einen Wasserstoff durch die Phenylgruppe, so erhält man Styrol $C_6H_5CH : CH_2$. Unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes erfolgt eine Polymerisation. Es bildet sich eine feste glasige Harzmasse (amorphes Metastyrol), die eine gesättigte, gegen $KMnO_4$ und Br_2 beständige Verbindung ist (Stobbe und Posnjak). Stobbe nimmt ein photochemisches Gleichgewicht an, obgleich er, im Gegensatz zu Lemoine, eine geringe Nachwirkung gefunden hat. Außerdem ist noch eine isomere Form, das Distyrol $C_6H_5CH : CH \cdot CH(CH_3)C_6H_5$ bekannt, die flüssig ist (Lemoine, Blyth und Hoffmann, Liesegang).

Staudinger und Mitarbeiter haben gezeigt, daß Styrol zu einem Fadenkettenmolekül von der Struktur:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-} \end{array} \left| \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH{-}CH_2 \end{array} \right|_n \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = CH_2 \end{array}$$

polymerisiert, wobei n von 1 bis 6000 variieren kann. Zwischen dem Molekulargewicht M (richtiger gesagt: der Fadenkettenlänge) und der Viskosität η der ½ proz. Lösungen besteht folgende, von Staudinger gefundene empirische Regel:

$$\eta = k c M.$$

wo c die Konzentration und k eine Konstante bedeuten. Die Polymerisation scheint stufenweise zu verlaufen. Über die Struktur der Endgruppen weiß man noch nichts Sicheres.

Die Fadenkettenlänge kann bis 1500 mμ betragen. Der Durchmesser liegt aber unter 1,5 mμ. Auch bei der Lichtabsorption der Polystyrole haben sich bestimmte Regelmäßigkeiten ergeben (s. S. 133). Bei Polystyrolen hat man das größte M.G., etwa 600000, und eine Molekel von etwa 100000 Atomen mit der Bruttoformel $(C_8H_5)_{6000}$ erhalten. Welche Fadenkettenlängen im Lichte entstehen können, ist noch nicht untersucht worden. Derartig konstruierte Moleküle müssen selbstverständlich auch abweichende optische und andere Eigenschaften besitzen. Sie sind z. B. im Ultramikroskop unsichtbar, ergeben aber starke longitudinale Streuung. Zwischen den Fadenketten können sich leicht andere Stoffe eingliedern, wodurch die Quellung und Elastizität entstehen.

Blyth und Hoffmann, Ann. Chem. **53**, 314 (1845).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881); **125**, 530 (1897); **129**, 719 (1899); Phot. Mit. **39**, 63.
Liesegang Photoch. Studien (1891).
H. Staudinger Hochmol. organ. Verbindungen Berlin (1932).
H. Stobbe Ber. Ber. **47** 2701 (1914).
H. Stobbe und Posnjak Ann. Chem. **371** 259 (1910).

Styrolen, Akrolein, Inden.

Styrolen (p-Vinyl-Anisol) verwandelt sich im blauen Licht in schwerlösliches Metastyrolen. Ähnlich verhält sich Anethol. Bei 300° verwandelt es sich wieder in Styrolen zurück (Lemoine, Stobbe und Töpfer). Benzophenon und Benzanthron katalysieren diesen Prozeß nach Pummerer und Ketlen sehr stark.

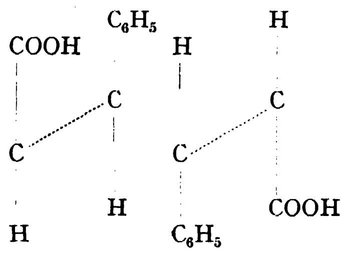
Akrolein wird im Licht der Quarzlampe fest (Moureu, Murat, Tampier, Dufraisse. Bodoche). In Abwesenheit von O_2 bildet sich Disacryl. Hydrochinon wirkt auf die Reaktion desaktivierend.

Inden polymerisiert sich im ultravioletten Licht (Stobbe und Farber).

Lemoine, C. R. **93**, 544 (1881).
Moureu, Dufraisse und Bodoche, Bull. Soc. Chim. **35**, 1572, 1591 (1924).
Moureu, Murat und Tampier, C. R. **172**, 1267 (1921); Ann. Chim. **15**, 221 (1921).
Stobbe und Farber, Ber. Ber. **57**, 1845 (1924).
Stobbe und Töpfer, Ber. Ber. **57**, 484 (1924).

Zimtsäure. $C_6H_5CH{=}CH\,COOH$.

Die Zimtsäure (Phenylacrylsäure) existiert in der Cis- und der Trans-Form, die im Lichte in einander übergehen können (S. 652). Da bei einer Polymerisation Cis- und Trans-Formen in verschiedenen Kombinationen zusammentreten können, so kann eine große Anzahl verschiedener Polymerisationsprodukte entstehen. Zwei Zimtsäuremolekel lagern sich unter Bildung eines Vierringes, wie es in der Formel angegeben ist, an einander an.



Es sind viele verschiedene räumliche Gruppierungen der Radikale C_6H_5, COOH zueinander möglich, dementsprechend bilden sich z. B. 5 verschiedene Truxill- und 6 Truxinsäuren. Eine eingehende Untersuchung über diese komplizierten Verhältnisse, über die Konstitution der verschiedenen Säuren und ihre Entstehung im Sonnenlicht hat de Jong, dessen erste Arbeit schon vom Jahre 1911 datiert, veröffentlicht. (Vgl. auch die Untersuchungen von Stoermer, Stobbe, Ciamician und Silber darüber.)

Die in den Blättern der Erythroxylon coca enthaltenen Truxillsäuren und Truxinsäuren bilden sich wahrscheinlich aus der in den Blättern vorhandenen Zimtsäure (Riiber und Schetelig). Das zimtsaure Baryt erleidet im Licht eine Polymerisation (Herzog).

Bei den Truxillsäuren sind die beiden Radikale C_6H_5 und COOH in Flächenanordnung gekreuzt, bei den Truxinsäuren immer parallel gerichtet:

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}CH{-}CH{-}COOH \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ HOOC{-}CH{-}CH{-}C_6H_5 \\ \text{Truxillsäure} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5CH{-}CH{-}COOH \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ C_6H_5CH{-}CH{-}COOH \\ \text{Truxinsäure} \end{array}$$

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **35**, 4129 (1902).
Herzog, Eders Handb. 333 (1906).
A. de Jong, Ber. Ber. **55**, 463 (1922); **56**, 818 (1923); **58**, 2421 (1925).
Riiber, Ber. Ber. **35**, 2908 (1902).
Riiber und Schetelig, Zeit. phys. Chem. **48**, 488 (1908).
H. Stobbe und Mitarb. Ber. Ber. **58**, 2417 (1925); **55**, 2225 (1922), **52**, 660, 1023 (1919).
Stoermer und Mitarb. Ber. Ber. **55**, 1860 (1922); **54**, 77, 85, 96 (1921); **53**, 497 (1920); **52**, 1255 (1919).

Ester der Polyzimtsäure.

Die Polymerisation der Polyzimtsäure-Ester wird durch das Licht stark beschleunigt. Am empfindlichsten ist der Äthylester. Nach Liebermann und Zsuffa kann man dem Polymerisationsprodukt folgende Struktur zuschreiben:

COOR
C_6H_5 H H H C_6H_5
C_6H_5 H H H COOR .
COOR

Liebermann und Zsuffa, Ber. Ber. **44**, 841 (1911).

Diazetyl.

Nach Bowen und Horton polymerisiert sich das Diazetyl in Hexan und Äther im Intervall von 436—366 mμ zu komplizierten Produkten.

E. Bowen und A. Horton, Jour. chem. Soc. 1505 (1934).

Kumarinsäure.

Die Kumarinsäure (o-Oxyzimtsäure) $C_6H_4(OH)CH : CH \cdot COOH$ polymerisiert sich im Licht, ähnlich auch die O-Äthyl-Kumarinsäure und besonders die O-Methylkumarinsäure. Die letztere besitzt einen Schp. von 182^0, das Polymerisationsprodukt den Schp. 260^0. Es ist anzunehmen, daß die Doppelbindung aufgehoben wird und eine gegenseitige Sättigung der beiden Moleküle stattfindet. Wirksam sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen (Bertram und Küster).

Kumarin.

Auch das Kumarin

$$C_6H_4\langle{}^{CH : CH}_{O—CO}$$

erleidet eine Photopolymerisation (Ciamician-Silber, Dyson). Es bildet sich Hydrokumarin, und zwar im festen Zustande wie auch in Benzol-, Alkohol-, Paraldehydlösung und besonders stark in wäßriger Lösung bei Gegenwart von O_2.

$$C_6H_4\langle{}^{O—COCO—O}_{CH_2—C=C—H_2C}\rangle C_6H_4.$$

(Verg. A. de Jong.)

Stilben.

Stilben $C_6H_5CH : CHC_6H_5$ polymerisiert sich im Licht (Ciamician-Silber). Im Quarzlicht bilden sich braune und rötliche Substanzen von angenehmem Geruch (Plotnikow, Ferrer).

Dinitrostilben.

Das von Thiele und Escales entdeckte 2,4-Dinitrostilben

$$\begin{matrix} NO_2 \diagdown \\ NO_2 \diagup \end{matrix} C_6H_3-CH=CH \cdot C_6H_5$$

verwandelt sich im Licht in ein Dimer vom Schp. 200° (Sachs und Hilpert).

Itakonsäurederivate.

Die Itakonsäure hat die Struktur:

$$\begin{matrix} CH_2 : C-COOH \\ \vdots \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

Ihr Äthylester polymerisiert sich im Licht. (Stobbe und Lippold). Ähnlich verhält sich der Phenylitakonsäureester.

Isoeugenol.

Nach Puxeddu und Francesconi polymerisiert sich Isoeugenol 1, 2, 4 $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH : CH \cdot CH_3$ und seine Methyl- und Äthylderivate zu Dimeren (vgl. auch C.—S. und Wassermann). Puxeddu gibt folgende Struktur für die Isomere der dimeren Äthylverbindung an:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} CH_3CH-CH-C_6H_3(OCH_3)OC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH_3CH-CH-C_6H_3(OCH_3)OC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\text{II.} \quad \begin{matrix} (CH_3(C_2H_5O)C_6H_3-CH-CH-CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3CH-CH(OCH_3)(OC_2H_5) \end{matrix}$$

Dagegen wirkt das Licht auf das Safrol, Eugenol und seine Ester gar nicht ein.

Kumarinsäure.

Bertram und Küster, Journ. prakt. Chem. **159**, 322 (1895).

Kumarin.

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **35**, 4129 (1902).
Dyson, Chem. Zentralbl. I, 525 (1890).
A. de Jong, Proc. Ak. Wiss. Amst. **20**, 875 (1917).

Stilben.

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **35**, 4129 (1902).
Ferrer, Chem. Abst. **17**, 3177 (1923).

Dinitrostilben.

Sachs und Hilpert, Ber. Ber. **39**, 899 (1906).
Thiele und Escales, Ber. Ber. **34**, 2842 (1901); vgl. Pfeiffer und Monath, Ber. Ber. **39**, 1304 (1906).

Itakonsäurederivate.

Stobbe und Lippold, Journ. prakt. Chem. **90**, 336. 551 (1914).

Isoeugenol.

Ciamician und Silber, Ber. Ber. **42**, 1386 (1909); **44**, 1558 (1911).
Puxeddu, Atti Accad. Lincei, Roma.**21**, 1, 42, 129 (1912).
Puxeddu und Francesconi, Gazetta chim. ital. **39**, I, 202 (1909).
Wassermann, Annal. Chem. **179**, 175 (1875).

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

Erythren (Divinyl).

Erythren $CH_2 : CH—CH : CH_2$ verwandelt sich nach Ostromysslensky in Kaupren, indem sich 8 Molekeln zu einer kondensieren.

$$8\,CH_2 : CH—CH : CH_2 \rightarrow C_{32}H_{48}.$$

Dieses Produkt wird auch Erythrenkautschuk genannt und stellt eine weiße Masse dar, die durch besondere Bearbeitung plastische und durch Vulkanisierung elastische Eigenschaften erhält. Nach den heutigen Auffassungen müssen das Fadenketten verschiedener Längen sein.

Isopren.

Das Isopren mit der Struktur

$$CH_2 = CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$$

ist ein Monomethyldivinyl; es polymerisiert sich im Licht (Wallach, Lebedew, Ansterweit, Perkin, Dieterich, Harries, Ostromysslensky u. a.).

Der natürliche Kautschuk ist ein Polymerisationsprodukt des Isoprens und ergibt nach der Vulkanisierung Gummi. Die polymerisierten Moleküle stellen nach Staudinger Fadenketten (Stabmoleküle) von etwa bis 680 mμ Länge und 0,3 mμ Durchmesser mit der Formel $(C_5H_8)_n$ dar. Für Kautschuk ist nach ihm n etwa 1000, für Balata und Guttapercha ist n etwa 750. Nach Staudinger und Leupold ist die Länge der Fadenkette bei gereinigtem Kautschuk in Benzollösung 580 mμ, die Zahl der Ketten-C-Atome 5200, das Mol-

Gew. 88000. In Ätherlösung erhält man folgende Zahlen: 420 mμ, 3100 und 64000 und für abgebaute Balata 340 mμ, 750 und 50000.

Die Kautschuklösung wird nach Porrit im Licht gallertig. Nach Pummerer ist das eine Polymerisation, bei der nur an manchen Stellen die Doppelbindungen überbrückt werden. Dieser Prozeß wird durch Eosin, Benzophenon und Benzanthron stark sensibilisiert. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird er durch den sich bildenden aktiven Sauerstoff bewirkt. Durch Desaktivatoren wie Hydrochinon kann man die Reaktion unterbinden.

G. Ansterweit, DRP. 245180 (1912).
Harries, Ann. chim. **395**, 264 (1913). „Chemie d. Kautschuks" (1919).
Dieterich, Ber. pharm. Ges. **22**, 552 (1912).
Kondakoff, Journ. prakt. Chem. **64**, 109 (1901).
S. Lebedew, Jour. russ. phys. ch. Ges. **42**, 949 (1910).
Perkin, Journ. chem. Soc. Ind. **31**, 616 (1912).
B. Porrit, India Rubber Jour. **60**, 1161.
R. Pummerer und H. Kehlen, Ber. Ber. **66**, 1107 (1933).
Richard, C. R. **153**, 116 (1917).
Staudinger, Kautschuk und Zellulose, Berlin (1932).
Staudinger und Leupold, Ber. Ber. **67**, 304 (1934) (Mit Literaturzus.); Vgl. R. Singer, Helv. Chim. Acta, **18**, 701 (1935).
Wallach, Ann. Chem. **238**, 88 (1887).

Zyklopentadien C_5H_6.

Das Zyklopentadien $\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>CH_2$ polymerisiert sich im Licht zu Dizyklopentadien $C_{10}H_{12}$ oder zu Polyzyklopentadienen $(C_5H_6)_n$ (H. Stobbe und F. Reuss).

H. Stobbe und F. Reuss, Lieb. Ann. Chem. **391**, 151 (1912).

Butadienderivate.

Phenylbutadien $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH_2$ (Stobbe und Reuss) und Zinnamylidenbenzylzyanid $C_6H_5CH{:}CH{\cdot}CH{:}\,C(C_6H_5)CN$ (Stobbe und Barbaschinow) ergeben im Licht p-dimere Verbindungen. Die Polymerisation erfolgt auch im Dunkeln, nur mit geringerer Geschwindigkeit. Die meisten Derivate der Zinnamalkarbonsäure: $C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C\!\!<\!\begin{matrix} X \\ COOH \end{matrix}$, wo X durch CN, C_6H_5, H, COOH usw. ersetzt werden kann, erleiden außer der Umlagerung auch eine Polymerisierung, wobei die dunkelgefärbten Monoprodukte in farblose Polymere übergehen (Beispiele s. u.).

Das 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien $CH_2{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$ polymerisiert

sich ebenfalls (Richard, Kondakoff) und ergibt Gummiprodukte.

Die Zinnamylidenmalonsäure $C_6H_5CH:CHCH:C\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$ ist gelb gefärbt und bildet im Lichte ein farbloses Doppelmolekül von folgender Struktur:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5CH—CH—CH:C\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} \\ \begin{smallmatrix}COOH\diagdown\\ COOH\diagup\end{smallmatrix}C:C\cdot CH—CH—C_6H_5 \end{array}$$

(Diphenyl - tetramethylen - bimethylenmalonsäure) (Liebermann, Riiber und Schetelig, H. Stobbe, Köhler).

Zinnamylidenessigsäure bildet nach Riiber eine dimere Verbindung von folgender Struktur (vgl. auch Stobbe):

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5CH—CH—CH:CH—COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ COOH—CH—CH—CH:CH—C_6H_5 \end{array}$$

Die Kinetik wurde von Ghosh und Gupta untersucht.

Zinnamylidenazetophenon verwandelt sich am Sonnenlichte in Benzol oder $CHCl_3$-Lösung in eine dimere Verbindung. Bei der Depolymerisation im Dunkeln erhält man nicht die ursprüngliche Form, sondern das hellgelbe Isoketon (Stobbe und Rücker). Bei der Polymerisation entstehen verschiedene Nebenprodukte, die harzig aussehen. Im Licht der Quarzlampe erhält man weniger Isoketon und mehr harzige Produkte. Es ist anzunehmen, daß das harzige Produkt eine andere Ringstruktur, mit mehr C-Atomen im Ring, besitzt.

Die α-Zyanzinnamalessigsäure und ihre Ester werden im Licht polymerisiert. Erfolgt die Belichtung in Lösungen unter Luftzutritt, so treten auch Oxydationen auf (Marie Reimer und Eleanor Keller). Ohne Lösungsmittel werden die Ester zu dimeren Verbindungen polymerisiert. In alkoholischer Lösung verhalten sich verschiedene Ester verschieden; manche von ihnen werden polymerisiert oder zersetzt, andere erleiden eine Isomerieumwandlung. Bei Belichtung des Methylesters erhält man z. B. ein Tetramethylenderivat. Äthylester ergibt ein dimeres Produkt von folgender Zusammensetzung (M. Reimer):

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5CH:C—CH:C\begin{smallmatrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown CN\end{smallmatrix} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ \begin{smallmatrix}C_2H_5CO_2\diagdown\\ CN\diagup\end{smallmatrix}C:CHCH_2CHC_6H_5 \end{array}$$

Ghosh und A. Gupta, Indian Jour. Chem. Soc. **2**, 241 (1925).
E. Köhler, Amer. Chem. Jour. **28**, 233 (1902).
Liebermann, Ber. Ber. **28**, 1443 (1896).
Pogossianz, Diss. Leipzig (1912).
M. Reimer, Amer. Jour. Chem. **45**, 417 (1911).
M. Reimer und Keller, Amer. Jour. Chem. **50**, 157 (1913).
Riiber, Ber. Ber. **28**, 1440 (1896); **46**, 335 (1913).
H. Stobbe und Barbaschinow, Ber. Ber. **45**, 3077, 3396 (1912); Jour. prakt. Chem. **110**, 129 (1925).
H. Stobbe und Rücker, Ber. Ber. **44**, 869 (1911).
H. Stobbe und Reuß, ebd. **45**, 3496 (1912).
H. Stobbe, Ber. Ber. **44**, 260 (1911).

Dimethylpyron.

Dimethylpyron CH—CO—CH polymerisiert sich im Lichte und

$$\begin{array}{ccc} CH & —CO— & CH \\ \| & & | \\ CH_3—C & & C—CH_3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

ergibt Gummimassen von unbekannter Zusammensetzung (Paternò).
Paternò, Gazzeta chim. ital. **44**, 157 (1914).

Phenyldiphenylerythren.

$(C_6H_4)_2C{=}CH—CH{=}CHC_6H_5$ polymerisiert sich, gibt aber wenig elastische Produkte (Ostromysslensky).

o-Divinylbenzol.

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CH : CH_2 \\ \diagdown CH : CH_2 \end{array}$$

v. Braun und Neumann[1]) haben versucht, diese Verbindungen rein darzustellen, was ihnen aber nicht gelungen ist. Immer erhielten sie diese in polymerisierter Form in Gestalt eines braunen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Pulvers. Sein molekularer Zustand und seine physikalischen Eigenschaften wurden nicht näher untersucht.

Zinnamalbenzylzyanid.

Im Licht wird diese dunkelgelbe Verbindung in Benzol- oder Chloroformlösung zum großen Teil in ein Harz, daneben durch Photooxydation in Benzoesäure und durch Photopolymerisation in ein farbloses Dimer verwandelt. Das letztere besitzt folgende Struktur:

[1]) v. Braun und Neumann, Ber. Ber. **53**. S. 109 (1920).

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5CH—CH \cdot CH : C(C_6H_5)CN \\
| \quad\quad | \\
CN(C_6H_5)C : CH \cdot CH—CH \cdot C_6H_5
\end{array}
$$

Durch Erhitzen in einer Naphthalinschmelze wird das dimere Photozyanid in das monomere zurückverwandelt.

Brom wird an die Doppelverbindung des Dimers angelagert; man erhält ein farbloses Dibromid. Diese Bromaddition wird durch das Licht stark beschleunigt.

Außer den oben erwähnten Verbindungen sind folgende leicht polymerisierbar:

$$C_6H_5CH : CH—CH : C(COOH)CH_3$$
$$C_6H_5CH : CH \cdot CH : C(COOCH_3)CN$$

Dagegen sind $C_6H_5CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5)COOH$ (Phenylzinnamalessigsäure) und $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ leichter der Oxydation zugänglich (H. Stobbe und Barbaschinow).

H. Stobbe und Barbaschinow, Ber. Ber. **45**, 3396 (1912); Jour. prakt. Ch. **110**, 129 (1925).

Die Azetylenreihe und andere Verbindungen mit dreifacher Bindung.

Azetylen.

Die Absorption des Lichts von 152 bis 105 mμ wurde von Price untersucht. Sie ist sehr stark und erscheint in scharfen Banden. Unter der Wirkung der Energie von 8,1 eV müßte eine Spaltung in 2 CH eintreten. Thénard berichtet, daß das Azetylen in starkem Licht sich kondensiert, und daß sich dabei auch Benzol bildet. Römer behauptet, daß sich hierbei Kohle abscheidet (1886). Lemoine hat Azetylen einer langjährigen Belichtung unterworfen und dabei eine Kondensation konstatiert. Über die sich bildenden Produkte berichtet er nichts Bestimmtes. Ähnliche Versuche hat auch Thiele angestellt. Dagegen fanden Bohne und Wilson, daß sich schon nach einer 14tägigen Belichtung ein dunkler gelber fettiger Niederschlag bildet. Ähnliches fand auch M. Berthelot. Die Angaben sind also so verschieden und unbestimmt, daß man sich keine Vorstellung über die stattfindenden Prozesse machen kann. D. Berthelot und Gaudechon (1910) haben gefunden, daß sich im Quarzlampenlicht feste Polymerisationsprodukte bilden, aber kein Benzol; in Gegenwart von Sauerstoff bilden sich CO_2, CO und Ameisensäure. Verschiedene Verunreinigungen und besonders PH_3 üben einen großen Einfluß auf diesen Prozeß aus. Reinicke, Bates und Taylor haben diese Befunde bestätigt. Lind und Livingston haben keinen H_2 in der Gasphase, aber gelbe feste und flüssige Produkte gefunden. Kemula und Mrazek haben die Entstehung von festen, gelb-weißen Produkten

unbekannter Zusammensetzung, von Benzol, Naphthalinderivaten, Spuren von Äthylen, Äthan, Styrol an den Gefäßwänden, festgestellt. Die Bildung von Benzol wurde auch von Kato bestätigt. Die aktive Strahlung beginnt bei 235 mμ, der Absorptionsgrenze des Azetylens. Der Mechanismus der Photopolymerisation ist kompliziert und veränderlich. Nach Livingston und Schifflet polymerisiert sich Azetylen auch in H_2O zu Benzol. Nach Herzberg, Kistiakowsky, Stark, Lipp beginnt die Absorption bei 207 mμ; von 188 mμ ist sie kontinuierlich. Bei großen Schichtdicken von 2 m und 760 mm Druck konnte man noch bei 240 mμ eine merkliche Absorption feststellen. F. Toul hat die Polymerisation bei ganz reinem C_2H_2 verfolgt und einen Grenzwert der Geschwindigkeit gefunden.

Bates und Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 2438 (1927).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1169, 1327, 1517, 1690 (1910); **155**, 207 (1912); **156**, 1243 (1913).
M. Berthelot, C. R. **111**, 471 (1890); **126**, 567 (1898).
Bohne und Wilson, Proc. chem. Soc. **197**, 155 (1897—98).
Herberg, Far. Soc. **27**, 193 (1931).
Kato, Bull. Inst. Res. Tokyo, **10**, 343 (1931).
W. Kemula und Mrazek, Zeit. phys. Chem. **23**, 358 (1933).
G. Kistiakowsky, Phys. Rev. **37**, 276 (1931).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881), Phot. Mitt. **18**, 244.
S. Lind und Livingston, Journ. Amer. Ch. Soc. **50**, 4613 (1930); **54**, 94 (1932); **55**, 1036 (1933); **56**, 1550 (1934).
Livingston und Schifflet, Jour. phys. Ch. **36**, 750 (1932); **38**, 377 (1934).
H. Reinicke, Zeit. ang. Chem. **41**, 1144 (1928).
Römer, Ann. Chem. **233**, 183 (1886).
J. Stark und Lipp, Zeit. phys. Ch. **86**, 36 (1913).
Thénard, C. R. **78**, 219 (1874).
Thiele, Zeit. ang. Chem. **22**, 2472 (1909).
F. Toul, Coll. Trav. chim. Tchech. **6**, 163 (1934).

Methylazetylen und Allen.

Nach Lind und Livingston polymerisiert sich Methylazetylen und Allen zu festen weißen Massen von unbekannter Zusammensetzung.

Azetylennaphthalin.

$C_{10}H_7C:CH$ polymerisiert sich auf unbekannte Weise.

Dipropargyll und Propargylsäure.

Das $CH:C—CH_2—CH_2 \cdot C:CH$ ergibt Harzmassen (Henry, M. Berthelot). Die Propargylsäure $HC:C \cdot COOH$ polymerisiert sich zu Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ (Bayer).

Hexadin.

1,4 Hexadiin $CH_3C:C—CH_2—C:CH$ polymerisiert sich.

Dizyan C_2N_2 und Zyan C⋮N.

Zyan soll sich im Licht der Quarzlampe zu Parazyan polymerisieren (Berthelot und Gaudechon). In Gegenwart von Sauerstoff bildet sich CO_2 und N_2.

Die Absorption besteht aus diffusen Banden, beginnend von 224 mμ (Hogness und Liu-Sheng Ts'ai). Die von Henri angegebene Absorption zwischen 238 bis 220 mμ konnte nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu anderen fanden die genannten Forscher unter der Einwirkung von Hg-, Cd-, Zn-Licht keine Polymerisation zu Parazyan. Diese erfolgt erst beim Licht der Wasserstofflampe mit einer Ausbeute von 300%. Scheinbar zerfällt zuerst Dizyan in CN + CN, weiter bildet sich $CN + C_2N_2 = C_3N_3$, das sich polymerisiert.

Hogness und Liu-Sheng-Ts'ai, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 123 (1932).

Chlorzyan.

Das Chlorzyan N⋮CCl polymerisiert sich zu Zyanurchlorid

$$N \begin{cases} \diagup CCl-N \diagdown \\ \diagdown CCl=N \diagup \end{cases} CCl$$

(Nef, Hantzsch und Mai, Gautier, Diels).

Chloral.

Das Chloral (Trichlorazetaldehyd) $CCl_3C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ polymerisiert sich in wasserfreiem Zustand im Licht zu einem festen Produkt von noch unbekannter Zusammensetzung (Lemoine).

Bromzyan.

Bromzyan Br—C⋮N polymerisiert sich im Licht zu Tribromtriazin (Zyanurbromid) nach der Gleichung

$$3\,BrCN \rightarrow Br.\,C \begin{matrix} \diagup N=C \diagdown \cdot Br \\ \quad\quad\quad N \\ \diagdown\!\!\diagdown N-C \diagup\!\!\diagup \cdot Br \end{matrix}$$

Ersetzt man das Brom durch die Gruppe COOR, so erhält man einen entsprechenden Ester, der ebenso trimerisiert wird; es bildet sich nach demselben Schema der Cyan(alkyl)säureester.

Monobromazetylen (Äthinylbromid).

Das Monobromazetylen Br—C ≡ CH, das nach Bär dieselbe innere Elektronenkonfiguration besitzt wie das Bromzyan, polymerisiert sich

auf dieselbe Weise unter Bildung von symmetrischem Tribrombenzol, was schon Sabanejeff beschrieben hat:

$$
\begin{array}{lccc}
 & \mathrm{H}\cdot & \mathrm{C{=}C} & \cdot\,\mathrm{Br} \\
3\,\mathrm{Br{-}C{\equiv}CH} \rightarrow & \mathrm{Br.\ C} & & \mathrm{C}\cdot\mathrm{H.} \\
 & \mathrm{H}\cdot & \mathrm{C{-}C} & \cdot\,\mathrm{Br}
\end{array}
$$

Diazetylen und die Halogenderivate von Azetylen.

Das Diazetylen HC:C—C:CH polymerisiert sich im Licht.

Das Dijoddiazetylen JC:—C:CJ bildet eine braune unlösliche Masse (v. Baeyer).

Das Jodazetylen CH:CJ kondensiert sich zu Trijodbenzol $C_6H_3J_3$.

Chlorjodazetylen Cl · C:CJ polymerisiert sich.

Dijodazetylen CJ:CJ polymerisiert sich unter Bildung von Hexajodbenzol (nach Bayer) oder Tetrajodäthylen C_2J_4 nach dem Schema $2\,C_2J_2 \rightarrow C_2J_4 + 2\,C$ (nach Meyer und Pemsel, Biltz).

G. Bär, Zeit. phys. Chem. **168**, 367 (1934).
v. Baeyer, Ber. Ber. **18**, 2272 (1885); **19**, 2185 (1886).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1169, 1517, 1690 (1910).
M. Berthelot, Ann. chem. **23**, 195 (1881).
Biltz, Ber. Ber. **36**, 1203 (1897).
Diels, Ber. Ber. **32**, 692 (1899).
Gautier, Ann. Chem. **141**, 192 (1867).
A. Hantzsch und Mai, Ber. Ber. **28**, 2471 (1895).
Henry, Ber. Ber. **14**, 402 (1881).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881).
S. Lind und Livingston, Jour. Amer. Ch. Soc. **50**, 4013 (1930); **54**, 94 (1932); **55**, 1036 (1933); **56**, 1550 (1934).
Meyer und Pemsel, Ber. Ber. **29**, 1411 (1906).
Nef, Ann. Chem. **287**, 296 (1895).
W. Price, Phys. Rev. **45**, 843 (1934).
A. Sabanejeff, Jour. russ. phys. ch. Ges. **17**, 178. (1880).

Aromatische Reihe.

Anthrazen und seine Derivate.

Anthrazen  in Benzollösung verwandelt sich im Licht in Dianthrazen (auch Paraanthrazen genannt) nach der Gleichung $2\,C_{14}H_{10} = C_{28}H_{20}$ (Fritsche (1867), Elbs (1899), Orndorff und Cameron (1893)). Das Dianthrazen ist in Benzol fast unlöslich und fällt aus der Lösung als weißer Niederschlag aus. Im Dunkeln löst es sich wieder langsam unter Rückbildung von Anthrazen auf. Somit stellt diese Reaktion ein wahres photochemisches Gleichgewicht dar.

Dieses Gleichgewicht wurde von Luther und Weigert, später von Weigert allein und von Byk näher untersucht. Als Lösungsmittel wurden Phenetol (Siedep. 168°), Anisol (Siedep. 152°) und Xylol verwendet. Es hat sich ergeben, daß die Gleichgewichtskonstante proportional der Lichtintensität, der Belichtungsoberfläche und umgekehrt proportional dem Volumen ist. Die umgesetzten Stoffmengen sind der absorbierten Lichtenergie proportional. Der Temperaturkoeffizient der Photopolymerisation wurde von Luther und Weigert gleich 1,2 und von Weigert allein gleich 1,04 gefunden. Die Lichtabsorptionsverhältnisse wurden von Hyatt untersucht, er fand starke Absorptionsbanden bei 380, 360, 340, 326 mμ, die den photochemischen und den Fluoreszenzeffekt hervorrufen. Taylor und Lewis geben an, daß die Strahlen von 443 bis 475 mμ photochemisch wirksam sind, während nach Capper und Marsh die Polymerisation durch das Strahlungsgebiet 375—310 mμ hervorgerufen wird und die Wellenlänge 707 mμ depolymerisierend wirkt.

Norman Capper und Marsh haben ferner gefunden, daß Anthrazen gewöhnlich mit einem gelblichen Stoff Chrysogen verunreinigt ist. Der letztere fluoresziert grünlich-blau, Anthrazen blau-violett. Nebenbei sei bemerkt, daß Anthrazen nicht in allen Lösungsmitteln fluoresziert.

Ein Versuch von Luther und Weigert, den Reaktionsverlauf mit Hilfe des Grotthussschen Gesetzes abzuleiten, brachte keine Übereinstimmung mit den Versuchen. Auch die Annahme hypothetischer Zwischenkörper führte zu nichts. Es erfolgte nämlich, nachdem eine vollständige Lichtabsorption erreicht war, ein weiteres Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration, was dem Grotthusschen Gesetze widerspricht. A. Byk hat versucht, den Reaktionsverlauf auf anderen Grundlagen abzuleiten, aber auch ohne Erfolg. Das Versagen der Theorie kann auf die ungenügende Versuchsanordnung zurückgeführt werden. Es wurde nämlich nicht mit monochromatischem Licht gearbeitet; das Reaktionsgefäß war zylindrisch und ohne Mantelgefäß, was zu undefinierbaren Lichtreflexionen führt; weiter wurden die Lichtabsorptionsverhältnisse durch die immer wachsende Trübung (infolge Dianthrazenausscheidung) ebenso verändert wie die Lichtverteilung zwischen dem aktiven und dem sich neu bildenden Stoffe. Alle diese Faktoren zusammen können auf den Reaktionsverlauf unter Umständen einen sehr starken Einfluß ausüben.

A. Pocchetino behauptet, daß Anthrazen in verschiedenen Formen existiert, die sich in ihren lichtelektrischen und optischen Eigenschaften (Absorption, Fluoreszenz) deutlich voneinander unterscheiden. Die Anthrazenlösung fluoresziert stark blau, Dianthrazen dagegen gar nicht. Die Dianthrazenbildung findet auch in fester und

Dampfform statt. M. Volmer fand, daß die auf Anthrazen polymerisierend wirkenden Strahlen noch keinen Hallwachseffekt liefern und bestreitet deshalb, daß eine Elektronenabspaltung als primärer Vorgang bei der Dianthrazenbildung in Frage komme. Volmer und Riggert haben die Wirkung der Strahlen von 200 mμ bis 180 mμ in Hexanlösung, Perrin und Wawilow die Fluoreszenzverhältnisse untersucht. Auch in fester Form erfolgt die Polymerisierung, wie M. Suzuki und Volmer gezeigt haben. Man erhält Ätzfiguren, die durch Photoelektronen hervorgerufen werden.

Eine Polymerisation erleiden auch Anthranol (Strukturformel mit OH) und β-Methylanthrazen (Orndorff, Bliss und Megraw). Von Weigert und Krüger wurde die Polymerisation des Methylanthrazens zu Dimethyldianthrazen untersucht. Die Versuchsanordnung war ähnlich der, die bei der Untersuchung von Anthrazen verwendet wurde. Als Lichtquelle wurde zwar eine Quarzlampe verwendet, aber die Reaktionsgefäße waren aus Glas. Auch hier stellte sich ein stationäres Gleichgewicht ein. Die Lichtreaktion der Photopolymerisation hat den Temperaturkoeffizienten 1,00 im Intervall von 150—170°; die monomolekulare Dunkelreaktion der Rückbildung hat den Temperaturkoeffizienten 2,7. Der Mechanismus und der Verlauf der Lichtreaktion konnten nicht quantitativ verfolgt werden, weil die Versuchsbedingungen nicht ausreichten. Das aktive Licht wurde von Methylanthrazen, Dimethyldianthrazen und Lösungsmitteln absorbiert. Die Reaktionsgefäße waren zylindrisch. Das Licht war nicht parallel und nicht streng monochromatisch. Aus diesem Grunde konnte weder die Lichtintensitätsverteilung im Innern noch die Verteilung des absorbierten Lichtes berechnet werden. Als Lösungsmittel wurden Phenetol, Benzol, Xylol, Pentachloräthan benutzt. Es ist zu erwarten, daß sich bei Anwendung der modernen Technik eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuchen ergeben wird. Das Reaktionsschema ist:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3\cdot CH_3 \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH_3C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH_3.$$

O. Fischer und H. Ziegler fanden, daß auch das α-Methylanthrazen im Sonnenlicht zu Para-α-dimethylanthrazen polymerisiert wird, und daß nur die Anthrazenderivate, welche die Mezobindung unversehrt enthalten, in Paraderivate übergehen können.

Dagegen soll Anthranol nach Dimroth zu Dianthron oxydieren; der Vorgang ist nicht reversibel.

Weigert und Kummerer fanden, daß die drei schwach gelb gefärbten Anthrazenkarbonsäuren mit den Karboxylgruppen in 9, 2, 1 Stellung im Licht polymerisiert werden, wobei der Prozeß umkehrbar ist. Die Umwandlung erfolgt während mehrerer Monate bei starkem Licht. Die Photoprodukte sind in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Dem offenbar allen diesen Photoprodukten der Anthrazenderivate gemeinsamen Rest wird von Linebarger, Orndorff und Cameron folgende Struktur zugeschrieben:

Die alkalische Lösung der 9-Anthrazenkarbonsäure oxydiert sehr schnell in Gegenwart von Sauerstoff zu Anthrachinon. Diese Reaktion ist äußerst lichtempfindlich, findet auch im Dunkeln statt und ist nicht reversibel.

Nach Meyer und Eckert soll Dihydroanthrazen im Licht H_2 abspalten und Dianthrazen bilden.

H

2 → H_2 +

H

In Gegenwart von Sauerstoff sollen sich Anthrachinon, Dihydrobianthron und H_2O bilden. Mit Alkohol bilden sich Aldehyde, Ketone und Hydrochinon. Eine Reihe anderer Anthrazenderivate, wie Chlormethylanthrazen, Monobromanthrazen usw., verhalten sich ganz ähnlich.

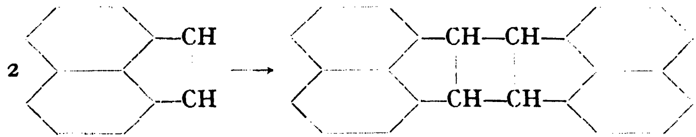
Akridin.

Ersetzt man beim Anthrazen einen Kohlenstoff durch Stickstoff, so erhält man Akridin N, das auch im Licht polymerisiert wird (Orndorff, Bliss, Megraw).

Azenaphthylen.

Das gelbe Azenaphthylen polymerisiert sich im Licht zu farb-

losem Dinaphthylenzyklobutan (ein Heptazyklen) (Dziewonsky und Rapalsky):



Das entstandene Heptazyklen polymerisiert sich im Dunkeln zu einer sehr hochmolekularen Verbindung (Dziewonsky und Leyko).

Es wäre von Interesse zu prüfen, ob diese zweite Polymerisation auch vom Licht beeinflußt wird, und die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen. Außer dem beschriebenen Kohlenwasserstoff bildet sich gleichzeitig noch ein zweiter, ebenfalls farbloser Kohlenwasserstoff. Nach den Untersuchungen von Dziewonsky und Paschalsky soll er dieselbe Zusammensetzung haben. Wahrscheinlich liegt hier eine sterische Isomerie vor. Die Mengenverhältnisse der α- und β-Heptazyklene hängen von der Lichtintensität und von dem Lösungsmittel ab. In Benzollösung bildet sich mehr von der α- und in Ligroin mehr von der β-Verbindung.

M. Bodenstein, Zeit. phys. Ch. **87**, 63 (1914).
A. Byk, Zeit. phys. Ch. **62**, 454 (1908); **67**, 64 (1909); Ber. Ber. **42**, 1146 (1909).
N. Capper und Marsh, Jour. Amer. Ch. Soc. **47**, 1846 (1925).
Dimroth, Ber. Ber. **34**, 222 (1901).
K. Dziewonsky und Mitarb., Ber. Ber. **45**, 2491 (1912); **46**, 1986 (1913); **47**, 1679 (1914).
Elbs, Jour. prakt. Ch. **44**, 467 (1891).
O. Fischer und Ziegler, Jour. prakt. Chem. **86**, 289 (1912).
Fritsche, Jour. prakt. Chem. **101**, 337 (1866); **106**, 274 (1869).
Hyatt, Phys. Rev. **19**, 391 (1922).
Lewis, Chem. Weekbl. **22**, 433 (1926).
Linebarger, Jour. Amer. Ch. Soc. **14**, 597 (1892).
Luther und Weigert, Preuß. Ak. 828 (1904); Zeit. phys. Ch. **51**, 297; **53**, 385 (1905).
H. Meyer und Eckert, Wien. Monatsh. **39**, 247 (1818).
Orndorff und Mitarb., Amer. Ch.Soc. **17**, 658 (1893); **18**, 453 (1896); **22**, 252 (1899).
F. Perrin, C. R. **178**, 140 (1924).
M. Suzuki und M. Volmer, Naturw. **23**, 197 (1935).
E. Schmidt, Jour. prakt. Chem. **9**, 247 (1874).
H. Taylor und Lewis, Jour. Amer. Ch. Soc. **46**, 1606 (1924).
Wawilow, Zeit. Phys. **31**; 750 (1925).
Weigert und Mitarb., Zeit. phys. Chem. **63**, 454 (1908); **85**, 579 (1913); Ber. Ber. **42**, 850 (1909); **47**, 898 (1914).
M. Volmer, Ann. Phys. **40**, 775 (1913).
M. Volmer und Riggert, Zeit. phys. Chem. **100**, 502 (1922).

Benzaldehyd.

Benzaldehyd $C_6H_5C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$ erleidet in alkoholischer Lösung kompli-

zierte Umwandlungen. Es entstehen die beiden Hydrobenzoine $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ und große Mengen von rot-braunem Harz. Die Zusammensetzung des Harzes ist noch nicht sicher festgestellt; vorläufig wird ihm die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ zugeschrieben. Belichtet man reines Benzaldehyd, so erhält man geringe Mengen von Benzoesäure C_6H_5COOH und wieder viel Harz. Die Zusammensetzung dieses Harzes ist nach Ciamician und Silber $(C_7H_6O)_9$. Es ist ein direktes Polymerisationsprodukt, dessen Struktur noch unbekannt ist. In Benzylalkohol erhält man die beiden Hydrobenzoine und viel Harz von unbekannter Zusammensetzung. Zwischen den Produkten, die beim Belichten des reinen Benzaldehyds entstehen, konnten Ciamician und Silber noch ein Polymer nachweisen, das mit dem von Mascarelli erhaltenen Trimer isomer ist und ein Tetramer ist (vgl. auch Raymond).

Bäckström hat die Befunde von Ciamician und Silber bestätigt und außerdem noch Benzoin (Dimer) und verschiedene andere Polymere gefunden. Von ihm ist ein Reaktionsmechanismus aufgestellt worden, der die Bildung aller dieser Körper erklärt. Nach Mascarelli wirkt Jod stark katalytisch. Ähnlich verhält sich auch p-Toluylaldehyd.

Phenylazetaldehyd.

Phenylazetaldehyd (α-Toluylaldehyd) $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ verwandelt sich im Licht in ein zähflüssiges polymeres Produkt (H. Stobbe und Lippold). Darunter bildet sich auch Triphenylparaldehyd. Ähnlich verhalten sich auch Zimtaldehyd $C_6H_5CH{=}CH{-}CHO$, Hydrozimtaldehyd $C_6H_5CH_2CH_2CHO$ und Hexahydrobenzaldehyd (Franke, Sigmund, Pollitzer).

Benzilbenzoin.

Benzilbenzoin $(C_6H_5COCOC_6H_5)(C_6H_5COCH(OH)C_6H_5)$ gibt bei langem Belichten Benzaldehyd, Benzoesäure mit Estern und ein Harz von unbekannter Zusammensetzung.

o-Nitrosobenzoylanilid.

Das o-Nitrosobenzoylanilid $NOC_6H_4CONHC_6H_5$ scheidet in Benzollösung im Sonnenlicht eine braungelbe Masse von der Zusammensetzung $C_{13}N_{10}N_2O_2$ aus.

Indol.

Indol und Methylindol polymerisieren sich zu einem braunen

Produkt. Durch weitere Photolyse und Oxydation entstehen Anthranilsäure, Azetylanthranylsäure und der gelbe α-Methyl-β-Indolyl-äther. In der Akazie wird neben Indol auch Anthranolsäureester gefunden (Baudisch und Hoschek).

Dinitrobenzylidenalin.

Das 2,4-Dinitrobenzylidenanilin $C_6H_3(NO_2)_2CH{=}N \cdot C_6H_5$ gibt einen roten Körper, dessen Lösung in Azeton, auf Papier aufgestrichen, sehr lichtempfindlich ist (Sachs und Kempf).

Thymochinon.

Das Thymochinon

O
CH_3
C_3H^7
O

wird im Licht polymerisiert (H. Vogel, Liebermann und Flinsky, Klinger).

Anthranil.

Anthranil $C_6H_4\langle {N \atop CH} \rangle O$ wird im Licht polymerisiert.

Dibenzoylazeton.

Dibenzoylazeton in alkoholischer Lösung $(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3 + C_2H_5OH$ verharzt sich (Ciamician-Silber). In Gegenwart von Uranylchlorid verwandelt es sich in eine dimere Form. Dieses Produkt wird weiter zu Truxillsäure und Benzoesäure oxydiert. Ähnlich verhält sich das Dibenzolzyklopentanon (Praetorius und Korn).

Safrol.

Safrol und Isosafrol $(C_6H_3)(OCH_2O)C_3H_5$ verharzen sich (Ciamician-Silber 1909).

Nitrophenylindone.

Die Phenyl-o-nitroindone und Phenyl-p-nitroindone erleiden im Licht eine Veränderung, und zwar entstehen drei weiße Körper. Vermutlich ist einer von diesen Körpern ein Dimer (M. Bakunin und E. Lanis).

Zyklopropen.

Das Zyklopropen $CH_2\langle{}^{CH}_{CH}$ (Ring mit Doppelbindung) polymerisiert sich im Licht sehr leicht und schnell; es absorbiert begierig auch den Sauerstoff. (Demjanoff und Dojarenko). Die Dibromidbildung wird begünstigt.

Kolophonium.

Kolophonium (Kieferharz) wird durch Bestrahlung in Petroläther unlöslich (Chintschin).

Methyläthylketon.

Das Methyläthylketon $CH_3COC_2H_5$ bildet im Licht ein Diketon (Ciamician-Silber).

Formaldehyd.

Im Dunkeln polymerisiert sich Formaldehyd zu folgenden Produkten: 1. Paraformaldehyd $(CH_2O)_n + m\,H_2O$ (amorph); 2. α-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$ (undeutl. krist.); 3. β-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$ (deutl. krist.); 4. γ-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$ (deutl. krist.); 5. δ-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$ (undeutl. krist.); 6. α-Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (schön krist., scheinbar mit ringförmiger Struktur). (Über Molekülbau und -größe s. Staudinger).

Im Licht haben Franke und Pollitzer eine Kondensation zu Glykolaldehyd $CH_2(OH) \cdot COH$ gefunden. Die Kondensation erfolgt sowohl in Anwesenheit wie auch bei Abwesenheit von Katalysatoren (Pribram und Franke). Bei langdauernder Einwirkung ultravioletter Strahlen entsteht Ameisensäure, hierauf erfolgt eine Molekelspaltung in CO, CO_2, CH_4 und H_2 (Pribram und Franke).

Kohlenstoffoxysulfid.

Das Kohlenstoffoxysulfid COS polymerisiert sich zu einer braunen Masse (Doran und Gillam).

Nitrosobutan.

Das tertiäre Nitrosobutan geht in ein Dimer über (Bamberger und Seligmann)

$$2\,(CH_3)_3CNO \longrightarrow (CH_3)_3CN\langle{}^{O}_{O}\rangle NC(CH_3)_3.$$

Nitrosobenzol C_6H_5NO ergibt im Licht eine Reihe verschiedener Verbindungen.

H. Bäckström, Zeit. phys. Ch. **25**, 111 (1934).
M. Bakunin und Lanis, Gaz. Chim. ital. **41**, 155 (1911).
Bamberger und Seligmann, Ber. Ber. **1**, 691 (1903).
O. Baudisch und Hoschek, Ber. Ber. **49**, 2579 (1917).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1169, 1327, 1517, 1690 (1910).
Chintschin, Zellstoffe und Papier, **5**, 130 (1925).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **34**, 1530 (1901); **35**, 1080, 4128 (1902); **36**, 1575 (1903); **38**, 1176, 1671 (1905); **45**, 1540, 1890 (1912); **44**, 1558 (1911); **42**, 1386 (1909).
N. Demjanoff und M. Dojarenko, Ber. Ber. **56**, 2202 (1923).
Diels, Ber. Ber. **32**, 692 (1899).
Doran und Gillam, Jour. Chem. Soc. Ind. **117**, 259 (1928).
Franke und Pollitzer, Wien. Ak. **122**, 183 (1913).
Gauthier, Ann. Chem. **141**, 122 (1867).
Hantzsch und Mai, Ber. Ber. **28**, 2471 (1895).
Klinger, Ann. Chem. **249**, 138 (1888).
Liebermann und Flinsky, Ber. Ber. **18**, 3193 (1885).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881).
Mascarelli, Gaz. chim. ital. **36**, 670 (1906); Ak. Linc. **19**, 383 (1910); **15**, 375 (1907).
Nef, Ann. Chem. **287**, 296 (1895).
Praetorius und Korn, Ber. Ber. **43**, 2744 (1910).
Pribram und Franke, Ber. Ber. **44**, 1035 (1911).
Raymond, Jour. chim. phys. **28**, 322 (1931).
Sachs und Kempf, Ber. Ber. **35**, 2704 (1903).
Staudinger, Kautschuk und Zellulose, Berlin (1932).
H. Stobbe und Lippold, Jour. prakt. Chem. **90**, 277 (1914).
H. Vogel, Photochemie (1890).

III. Photosynthese.

Bei der Photopolymerisation, der Photolyse und der Photooxydation konnte man einfache Grundzüge ziemlich leicht feststellen und durch unsere Theorie begründen. Anders steht die Sache bei anderen Photosynthesen. Das Gebiet ist so mannigfaltig und verzweigt und das Versuchsmaterial so dürftig, daß es bisher nur gelungen ist, einzelne Reaktionstypen herauszuschälen. Eine große Klasse der Lichtreaktionen stellt uns die »Hydrierung und Dehydrierung« im Licht dar. Der Reaktionsverlauf besteht darin, daß der Wasserstoff mit Hilfe des Lichtes von der einen Verbindung auf die andere übertragen wird. Das Primärstadium ist sehr einfach, meist werden aber die Reaktionen von Nebenreaktionen begleitet.

Es folgt weiter die Klasse der Addition und Substitution. Weitere Einteilungen zu machen, war infolge der Dürftigkeit und Unsicherheit des Materials unmöglich.

1. Hydrierung und Dehydrierung.

Die Hydrierung besteht darin, daß organische Verbindungen, die nicht vollständig gesättigt sind, sich noch Wasserstoff angliedern,

oder daß bestimmte Atome oder Radikale durch H ersetzt werden. Der Wasserstoff kann entweder direkt hinzugefügt oder, was meist der Fall ist, einer anderen Verbindung entzogen werden, die dabei dehydriert wird. Am leichtesten erfolgt die photochemische Hydrierung bei den Verbindungen, die die CO-Gruppe enthalten, also bei ketonartigen Verbindungen. In den nächsten Kapiteln werden Beispiele dafür gegeben. Zuvor wollen wir jedoch den allereinfachsten Kohlenstoffverbindungen, die Wasserstoff aufnehmen können, nämlich den beiden Oxyden CO und CO_2, einige Worte widmen. Diese Reaktionen beanspruchen ein besonderes Interesse, da sie für die Pflanzenwelt von grundlegender Bedeutung sind.

Der ganze Reichtum der organischen Reaktionen in den Pflanzen basiert eigentlich auf wenigen Primärreaktionen: der Photodissoziation der CO_2, der Aufnahme des Wasserstoffs aus dem umgebenden Wasser durch sie und der Umwandlung der entstehenden einfachen Kohlenwasserstoffe auf verschiedene und mannigfache Weise in die hochmolekularen und kompliziertesten organischen Verbindungen. In der Natur werden diese Prozesse mit Hilfe des Chlorophylls und zahlreicher anderer Katalysatoren vollzogen. Im Laboratorium werden die Photosynthesen durch direkte Verbindung der Bestandteile mit Hilfe anderer Katalysatoren verwirklicht.

In der Natur erfolgt die Photosynthese unter Einwirkung der sichtbaren Strahlen des von Chlorophyll absorbierten Sonnenlichts; im Laboratorium müssen wir, falls wir ohne Katalysatoren arbeiten, die kurzwelligen Strahlen der Quarzlampe zu Hilfe nehmen. In der Natur verlaufen diese Prozesse parallel zu zahlreichen anderen Vorgängen, im Laboratorium arbeitet man vorläufig mit ganz reinen Ausgangsstoffen. Das sind alles Unterschiede, die nicht zu vernachlässigen sind. Aus diesem Grunde kann man nicht so ohne weiteres die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse mit den Naturprozessen vergleichen und sie zu ihrer Deutung heranziehen.

Näheres darüber wird in den weiter unten folgenden Kapiteln über die künstliche und natürliche Assimilation erläutert.

Kohlensuboxyd C_3O_2 und Graphitsäure.

Das C_3O_2 wurde von Wolf und Diels entdeckt und näher untersucht. Es stellt eine giftige, nach Akrolein stechend riechende Substanz vom Sdp. 7^0 dar. Sie ist leicht zersetzlich und polymerisiert sich zu einer tief karminroten Verbindung. Beim Erwärmen scheidet sich ein C-Spiegel aus. Das Absorptionsspektrum besitzt zwischen 320—250 mμ Bandenstruktur (Badger und Barton). Nach Klemenc u. Mitarb. erfolgt die Zersetzung im Dunkeln nach der Gleichung $C_3O_2 \rightarrow CO_2 + C_2$ (Dicarbon). Das Dicarbon ist ein karminrotes Gas

(vielleicht auch eine sehr feine Suspension!), das sich zu purpurrotem Pulver $(C)_n$ polymerisiert.

Es wäre sehr erwünscht, diese Verbindung photochemisch näher zu untersuchen und zu Photosynthesen anzuwenden.

Die Graphitsäure $C_6(OH)_3$ kommt in verschiedenen Formen vor, von denen die blaue und grüne im Lichte in die gelbe und braune übergeht. Die letztere fluoresziert gelb-rot (Heinrich Thiele).

Kohlenstoffmonoxyd CO.

Hopfield, Birge und Leifson fanden, daß CO bei 1 m Schichtdicke und 850 mm Druck Licht von 206 mμ schwach absorbiert. Bei 15 mm Schichtdicke beginnt die Absorption merklich erst bei 155 mμ. Das Spektrum besteht aus mehreren Banden. Die Dissoziation, die 235 000 cal erfordert, könnte erst bei 120 mμ beginnen.

Ein Gemisch von Kohlenstoffoxyd mit Wasserstoff verwandelt sich nach D. Berthelot und Gaudechon unter dem Einfluß der Quarzlampenstrahlen in ein Polymer des Formaldehyds

$$mCO + nH_2 \longrightarrow (CH_2O)_x.$$

Andererseits zerfällt Formaldehyd unter dem Einfluß der längeren ultravioletten Strahlen in CO und H_2. Somit haben wir hier ein Gleichgewicht:

$$CO + H_2 \rightleftarrows CH_2O,$$

das nur durch Polymerisation und weitere Zersetzungen gestört wird. Erfolgt die Zersetzung unter Erwärmen, so bilden sich CO und CH_4.

Es sind auch Angaben vorhanden, daß Formaldehyd beim Belichten sich scheinbar zu Glykolaldehyd $CH_2(OH) \cdot COH$ kondensiert (Pribram und Franke). Mit Oxalsäure soll es Sorbose bilden (Inghilleri).

Bekanntlich verbindet sich CO mit dem Blutfarbstoff (Hämoglobin) zu einer labilen Verbindung, die durch charakteristische Absorptionsstreifen gekennzeichnet wird. Nach Bernard und Biancani soll CO beim Belichten mit der Quarzlampe wieder frei gemacht werden (ähnlich wie bei Nitroprussidnatrium?!). Es wäre erwünscht, diese Reaktion, die zur Heilung der mit CO-Gas Vergifteten verwendet werden könnte, photochemisch zu untersuchen.

Die Hemmung der Atmung durch CO wird dadurch erklärt, daß das Atmungsferment nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit CO eine Verbindung eingeht. Dieser Prozeß wurde eingehend von O. Warburg untersucht. Die Kohlenoxydverbindung des Blutfarbstoffes hat ein charakteristisches Absorptionsspektrum: eine Hauptbande bei 418 mμ und eine langwellige Nebenbande bei 567 mμ; die Banden des

Fermentspektrums liegen entsprechend bei 433 mμ und 590 mμ. Das Wirkungsspektrum ist identisch mit dem Absorptionsspektrum. Außer der Klasse der roten Hämine, die sich vom Blutfarbstoff ableiten, wurden auch grüne Hämine aus Chlorophyll dargestellt. Die Konstitution der Hämine wurde von Hans Fischer bestimmt. Die des Bluthämins ist die folgende: $C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$:

H_3C—$CH{=}CH_2$ H_3C—$CH{=}CH_2$
CH—
H—C N Cl N CH
N Fe N
CH—
H_3C—CH_2—CH_2—COOH HOOC—H_2C—H_2C CH_3

Das zweiwertige Eisen oxydiert sich leicht, gibt aber den Sauerstoff auch wieder leicht an organische Verbindungen ab, verhält sich also wie ein Sauerstoffüberträger. Kohlenoxyd wird ebenfalls angelagert, kann aber durch Sauerstoffüberschuß verdrängt werden. Die Abspaltung wird, wie gesagt, auch durch Licht vollzogen.

Die Blausäure wird dagegen fester gebunden und wirkt deshalb als Gift stärker.

Mit NH_3 verbindet sich CO zu Formamid $CHONH_2$ (Emeléus). Mit Zyan bildet es den fahlrotgelben Kohlenstoffoxyzyan CNCOCN.

Die Oxydation von CO durch O_3 wird durch Licht stark beschleunigt (Clausmann). Durch NO wird CO zu CO_2 unter Bildung von N_2 oxydiert. Mit HCl, H_2S, PH_3, AsH_3 und CH_4 vereinigt sich das CO unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen nicht (D. Berthelot und H. Gaudechon).

Mit Chlor verbindet es sich zu Phosgen $CO + Cl_2 = COCl_2$, (vgl. darüber S. 489). Phosgen mit Wasserstoff soll aber nach Svensson bei etwa 10^0 Formaldehyd bilden: $COCl_2 + 2\,H_2 = CH_2O + 2\,HCl$; bei 80^0 findet diese Reaktion nicht mehr statt.

Kohlendioxydbildung und -zersetzung.

Chapman, Chadwick und Ramsbottom haben sich mit der Zersetzung und Bildung von CO_2 beschäftigt. Infolge der von ihnen gewählten Versuchsanordnung konnte die Wirkung der stillen elektrischen Entladung nicht ganz ausgeschaltet werden. Thiele hat eine Bildung der CO_2 aus $CO + O$ im ultravioletten Licht nachweisen können. Enthält der Sauerstoff Ozon, so soll nach Clausmann die Oxydation zu CO_2 auch bei Tageslicht erfolgen. Einen Zerfall von CO_2 im Licht der Quarzlampe konnten weder Herschfinkel noch Berthelot und Gaudechon erzielen. Coehn und Siepert haben festgestellt, daß Licht von 220 mμ eine Zersetzung bewirkt (Tabelle 94).

Tabelle 94.

Gesamtdruck	Zersetzungsgrad
1397 mm	6,06%
818 „	17,06 „
325 „	27,39 „
95 „	31,60 „

Die Versuchstemperatur war 240°. Das Gas mußte ganz trocken sein; feucht zersetzt es sich nicht. Mit abnehmendem Druck nahm die Zersetzung zu. Sie erfolgt stärker, als es nach dem Massenwirkungsgesetze der Fall sein sollte. Nach Coehn und Tramm soll der Grad der Trockenheit keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte ausüben. Nach den letzten Versuchen von Coehn und May aber soll ein Optimum der Feuchtigkeit bestehen, wo die Photolyse ihr Maximum erreicht, während ganz trocknes CO_2 sich nicht zersetzt.

Nach Leifson ist CO_2 bei 760 mm Druck und 15 mm Schichtdicke praktisch bis 171 mμ durchlässig, von wo an eine Bandenabsorption einsetzt. Von 161 mμ ist die Absorption vollständig. Zur Dissoziation von CO_2 in $CO + O$ sind nur 127000 cal erforderlich.

Nach Kreussler beträgt die Absorption von CO_2 bei 20 cm Schichtdicke für Licht von

200 mμ	1,8%
193 „	4,0 „
186 „	13,6 „

Die künstliche Assimilation.

Der Traum der Photochemiker, die Pflanzenassimilation im Versuchsglas nachzumachen, beginnt in Erfüllung zu gehen. Seit einiger Zeit bemüht man sich, die wäßrige Kohlensäurelösung (d. h. Selterwasser) durch Behandlung im Lichte in Gegenwart verschiedener Katalysatoren in verschiedene organische Verbindungen überzuführen. An diese Pionierversuche darf man keine strengen Forderungen stellen; es handelt sich vorläufig noch um ein ziemlich hilfloses Herumtasten im Dunkeln. Sie sollen als Ansporn für das weitere gründlichere Eindringen in dieses Gebiet dienen, und jeder neue Vorstoß ist nur mit Freuden zu begrüßen. Das ersehnte Endziel ist, die Prozesse im Blattgrün nach unserem Wunsch beeinflussen zu können. Interessant ist der Befund, daß die Pflanzenasche 33 Elemente enthält, von denen ein Teil in Endprodukten auftritt, der andere, könnte man sagen, nur katalytisch wirkt. Die künstlichen Dünger enthalten nur wenige Elemente, und deshalb wird der Boden mit der Zeit arm an anderen notwendigen Elementen; es tritt eine sog. »Bodenmüdigkeit« ein, die mit schlechten

Ernteerträgen verbunden ist. Es muß dabei noch bemerkt werden, daß die Verbindungen dieser Elemente nur dann von der Pflanze verarbeitet werden können, wenn sie wasserlöslich sind. Kupfer, Nickel, Kobalt findet man in jeder Pflanze. Vanadin hat man in Rüben, Mangan in der Sojabohne und im Spinat, Titan in Äpfeln, Bor in Mais und Tomaten, Fluor in Erbsen und Mais gefunden usw. Das sind alles stark photoaktive Elemente, und so wird die Bodenernährungsfrage in der Zukunft ein wichtiges Kapitel der Agrikulturphotochemie werden müssen.

Der Löwenanteil an diesen photochemischen Prozessen, die in den Pflanzen vor sich gehen, fällt dem grünen Farbstoff Chlorophyll, einer organischen Magnesiumverbindung, zu sowie seinen gelben Begleitern wie Carotin, Xanthophyll usw. Mit anderen Worten: die Prozesse, die in dem Naturlaboratorium vor sich gehen, sind fast ausschließlich photokatalytischer Art, und wir müssen bei unseren Bemühungen, diese Prozesse in unserem Laboratorium nachzuahmen, auch diesen Weg beschreiten, den uns die Natur vorzeigt.

Viele Forscher haben sich der Lösung dieses Problems gewidmet; es seien hier nur einige genannt: Baudisch, Moore und Webster, Porter und Ramsperger, Spoehr, Baur und Rebmann, Bühi, Warburg, Mezzadroli und Gardano und Vareton, W. Fearon und Ch. Mc Kenna, Dhar und Sanyal, Gopala Rao, Bell, Neuberg und Schwenk, Thunsberg, Irvine, Pryde, Francis, Bach, Usher, Pristley, Vorländer, Reggiavi, S. Rao und Dhar, Bhargava, Gore, Rajvanshi, Mackinney, Quereshi, Mohammed, Chakravarti, Sayre. Besonders eingehend wurde dieses Problem von den Schulen des Engländers Baly und des Inders Dhar erforscht, deren Resultate wir in erster Linie kurz besprechen werden.

Über den Primärvorgang bei der Photosynthese von $CO_2 + H_2O$ ist man sich noch nicht einig. Man kann ihn erstens als Polymerisierung auffassen, die nach der Gleichung:

$$6\,H_2CO_3 + \text{Licht} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

vor sich geht; durch weitere Zersetzung und Kondensierung des Zuckers sollen dann andere organische Syntheseprodukte entstehen. Dhar faßt den Prozeß als ein Gleichgewicht auf. Nach der zweiten Anschauung wird die Kohlensäure zuerst nach der Gleichung photolysiert:

$$C\begin{matrix}\diagup OH\\ = O\\ \diagdown OH\end{matrix} + \text{Licht} \longrightarrow H - \overset{OH}{C} = O + O;$$

es bildet sich also Ameisensäure.

Nach einer dritten Auffassung bildet sich primär Formaldehyd nach der Gleichung:

$$CO_2 + H_2O + \text{Licht} \longrightarrow HCOH + O_2.$$

Diesen Vorgang können wir auch so vorstellen:

$$HCOOH + \text{Licht} \longrightarrow HCH + O_2.$$

O O

Das aktive Formaldehyd kondensiert sich weiter zu Hexose, oxydiert sich zu Ameisensäure und bildet dann noch eine Menge anderer Kondensationsprodukte.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß im äußersten Ultraviolett der Synthese eine Photolyse von CO_2 in $CO + O$ und von H_2O in $H + H + O$ oder $H + OH$ vorangeht, was die bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus stark verändern würde. Das Endergebnis ist aber stets die Bildung verschiedenartiger Kohlehydrate von der Form $C_n(H_2O)_n$. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß die erste Synthese des Zuckers aus dem Formaldehyd von Butlerow im Jahre 1861 durchgeführt wurde.

Man muß noch berücksichtigen, daß es sich hier um die Bildung einer großen Anzahl von Verbindungen handelt, die sich in ihrer (stets geringen) Stabilität sehr wenig unterscheiden. Deshalb kann jede kleinste Änderung der Versuchsbedingungen mitunter große Unterschiede nicht nur quantitativer, sondern auch qualitativer Art hervorrufen, was auch in der Tat der Fall ist. Nehmen wir z. B. den Fall der Einwirkung verschiedener Wellenlängen. Bei 210 mμ entsteht das Formaldehyd, das bei 290 mμ polymerisiert wird. Da das entstehende Formaldehyd die Strahlen der Wellenlänge 210 mμ thermisch absorbiert, d. h. als ein innerer Lichtfilter wirkt, so muß die Reaktion bei ihrem Fortschreiten rasch zum Stillstand kommen. Das quantitative Verhältnis zwischen beiden Körpern wird nicht nur durch die Intensitätsverhältnisse, sondern auch durch die Absorptionsfähigkeit beider Körper, die Schichtdicke und die Konzentration reguliert; außerdem kommt es darauf an, ob das Volumen konstant gehalten wird, oder ob die Reaktionskomponenten durchfließen. Schon die Wellenlänge allein ergibt solche Komplikationen. Nun kommen noch dazu: die Temperatur, die einen sehr großen Einfluß ausübt, das Lösungsmittel, die verschiedenartigsten katalytischen und photokatalytischen Einflüsse, die desaktivierende Wirkung neutraler und sich bildender Stoffe, die Autokatalyse usw. Die meisten von diesen Einflüssen sind noch gar nicht untersucht und deshalb zur Zeit unbekannte und unkontrollierbare Faktoren. Daher ist es kein Wunder, daß die Ergebnisse verschiedener Forscher so stark von einander abweichen, manchmal sich sogar widersprechen. Manche Forscher haben sogar überhaupt keine Synthese im Lichte feststellen können. Wir können deshalb hier nur in großen Zügen eine Übersicht über die Untersuchungen geben.

Es wurden nicht nur reine Lösungen von $CO_2 + H_2O$ belichtet,

sondern auch Lösungen mit Zusatz von $KHCO_3$, $MgCO_3$, ZnO, $(NH_4)_2CO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $BaSO_4$, $Al(OH)_3$, $ZnCO_3$, $Pb(HCO_3)_2$. Belichtet wurde mit dem kürzeren Ultraviolett oder, nach Zusatz farbiger Stoffe, die als photochemische Katalysatoren wirken, mit sichtbarem Licht. Solche Zusatzstoffe sind z. B. Karbonate, Oxyde und Salze von Cu, Co, Ni, Fe, Mn, U, Ti, ferner Malachitgrün, Paranitrosodimethylanilin, Methylorange, Methylenblau, Methylviolett. Bei passender Aufeinanderhäufung verschiedener, besonders katalytischer Prozesse kann der Umsatz einer bestimmten Substanz unter Umständen periodisch schwanken. Bei der Belichtung von Weinsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Maleinsäure, Essigsäure, Azeton, Mischung von Weinsäure mit Aldehyd oder Alkohol in Gegenwart von O_2 entstehen auch bei Abwesenheit von Katalysatoren Formaldehyd und Zucker (Gore, Dhar, Bhargava). Wahrscheinlich bildet sich primär CO_2, das weiter auf die oben beschriebene Weise photosynthetisiert wird. Nach Dhar und Ram bildet sich im Regenwasser Formaldehyd bis zu 1 mg pro Liter.

Noch interessanter und wichtiger war es festzustellen, ob auf diesem Wege auch die Stickstoffverbindungen und schließlich der Eiweißstoff synthetisch herstellbar sind. Es ist bekannt, daß sich Nitrit mit Formaldehyd zu Formhydroxamsäure vereinigt. In den Pflanzen ist KNO_3 oder $(NH_4)NO_3$ vorhanden. Nitrate können sich im Licht in Nitrite verwandeln. Es war also zu zeigen, daß im Licht aus Nitrit und Formaldehyd einerseits und aus Nitriten und $CO_2 + H_2O$ andererseits direkt sich die Formhydroxamsäure bildet. Den ersten Nachweis brachte Baudisch und nach ihm Baly mit seinen Mitarbeitern. Die Reaktion folgt der Gleichung

```
                     H—C—OH       H—C—OH
HCOH + KNO₂ ——→        |      ——→   ‖
                     O=N—OK        N—OK
```

Die Formhydroxamsäure hat die Fähigkeit, einen Sauerstoff zu verlieren und in das Hydrat der Hydrozyansäure HN : CH(OH) überzugehen. Mit HCOH soll eine Verbindung von der Zusammensetzung

```
OH—CH—CH—OH
     \ /
     NH
```

entstehen, aus der sich Glyzin und seine Homologen bilden können.

Weiter können sich die Verbindungen bilden:

```
OH—CH—CH—OH                 CH—OH
   |    |        oder        /  \
OH—CH  CH—OH          OH—CH    CH—OH
     \ /                 |      |
     NH               OH—CH    CH—OH
                          \   /
                           NH
```

die nach Verlust von O und H_2O in Pyrollidin, Pyrol, Piperidin-Verbindungen übergehen können. Die letzteren bilden mit CH_2O Indol und Chinolinderivate. Durch weitere Kondensationen können sich Alkaloide, Glyoxalin, Xanthin, Theobromin, Koffein bilden. Aus $KNO_2 + CH_2O$ können auch α-Aminosäure und Histidin entstehen, aus denen sich weiter die Eiweißkörper kondensieren können. Aus $NH_3 + CH_2O$ bildet sich Methylamin $CH_3NH_2 + O$ und Pyridin. Bei Überschuß von CH_2O bildet sich auch Zucker und bei langer Belichtung Koniin (Alkaloid).

Viele von den oben erwähnten Forschern behaupten, daß es ihnen gelungen sei, die Entstehung aller dieser Verbindungen durch direkte Versuche nicht nur im ultravioletten Licht, sondern nach dem Zusatz der gefärbten Katalysatoren auch im sichtbaren Licht nachzuweisen. Andere bestreiten wiederum die Richtigkeit dieser Angaben.

Nach Rajvanshi und Dhar erhält man in Gegenwart von TiO_2 als Katalysator Hexamethylentetramin und Urethan. Die Versuche von Bhargava und Dhar mit 2 proz. Formaldehydlösung, der NH_3 zugesetzt ist, ergaben, daß sich bei Zusatz von ZnO, TiO_2, $NiCO_3$, $CuCO_3$ im starken Sonnenlicht (Exposition bis 130 Stunden) Hexamethylentetramin, und Nikotin bilden. Temperatur und Lichtintensität der Strahlen spielen dabei eine große Rolle. Nach Auffassung der beiden Forscher müssen Nikotin und andere Stickstoffverbindungen in den Pflanzen auf photochemischem Wege entstehen, und zwar Nikotin durch Kondensation aus Pyridin und Schleimsäure (die durch Oxydation von Zucker entsteht). Nach Bhargava und Dhar soll sich bei Bestrahlung einer ammoniakhaltigen 2 proz. Formaldehydlösung mit Hg- oder Sonnenlicht praktisch reines Nikotinhydrochlorid bilden. Als Katalysator diente Kupferkarbonat. Watson und Vaidya haben diese Versuche wiederholt und kein Nikotin erhalten.

Die Versuche von Rao und Dhar zeigten, daß NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)SO_4$, NH_4Cl, NH_4HPO_4 sich in Gegenwart von Katalysatoren wie TiO_2, ZnO, CdO, $Na_2U_2O_6$, Al_2O_3, MgO, SiO_2 im Sonnenlicht zu NH_4NO_2 oxydieren. In ultraviolettem Licht ist der Umsatz stärker. Hiernach könnte man annehmen, daß die Anreicherung des Bodens an Nitraten nicht nur eine Wirkung der Bakterien, sondern auch des Lichtes ist.

Über den Assimilationsvorgang in den Pflanzen.

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Vorgänge sind mit denen, die in den Pflanzenzellen vor sich gehen, nicht unmittelbar zu vergleichen. Bei der Pflanzenassimilation ist der photochemische Hauptfaktor das Chlorophyll, ein labiler, kompliziert gebauter organischer

Körper, der selbst in dem Pflanzenorganismus ebenfalls auf photochemischem Wege entsteht und verschiedenen Beeinflussungen und Veränderungen zugänglich ist.

Der Mechanismus der Assimilation ist noch unbekannt. Die älteste Theorie ist die von Liebig (1843). Er nimmt an, daß sich anfangs Oxalsäure bildet:

$$\begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} .$$

Der Reaktion muß eine H_2- und O_2-Bildung aus H_2O vorangehen. Die Oxalsäure verwandelt sich weiter in Weinsäure, Äpfelsäure und Kohlehydrate. Nach v. Baeyer (1870) bildet sich in erster Linie Formaldehyd, der sich weiter in verschiedene Zuckerarten umwandelt. Diese Theorie gründet sich auf die Entdeckung von Butlerow, daß Formaldehyd sich in Gegenwart von $Ca(OH)_2$ in Methylennitan $C_6H_{12}O_6$ verwandelt. Der Formaldehyd bildet sich nach dem Schema:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow O_2 + COH_2 .$$

Erlenmeyer (1877) nimmt an, daß H_2CO_3 mit H_2O Ameisensäure und H_2O_2 bildet. Bach (1893) ist der Ansicht, daß die Reaktion nach dem Schema:

$$3\,H_2CO_3 \longrightarrow 2\,H_2CO_4 + COH_2$$

verläuft. Nach Baur bildet sich Oxalsäure, die sich weiter in Formaldehyd zersetzt. Von Sernagiotto (1914) wurde folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow \rangle C\langle^{OH}_{H} + O_2 ,$$

d. h., primär bildet sich die ungesättigte und unbeständige Verbindung Oxymethylen, das mit dem Formaldehyd isomer ist. Es kondensiert sich weiter zu einem Ring:

$$6\left[=C\langle^{OH}_{H}\right] \longrightarrow \begin{matrix} & CHOH & \\ CHOH & & CHOH \\ CHOH & & CHOH \\ & CHOH & \end{matrix} \text{ (Inosit)}$$

I II

$$\longrightarrow \begin{matrix} & CH_2OH & & \\ HOHC & & & \\ & & & O \\ HOHC & & C & \\ & & & H \\ HOHC & & CHOH & \end{matrix} ,$$

III

Die Verbindung II kann ähnlich dem Menthon unter Ringsprengung in eine andere mit offener Kette III übergehen. Es kann aber auch eine Hydrolyse, ebenfalls unter Ringsprengung, vor sich gehen:

```
        CHOH                          CH2OH
HOCH/  \CHOH                 OHCH/
   |    |      + H2O  ——→       |            /OH
OHHC\  /CHOH                 OHCH\______/CH<
        CHOH                   CHOH   CHOH   \OH
```

```
          CH2OH
           |
          CHOH
           |
          CHOH
——→        |      + H2O
          CHOH
           |
          CHOH
           |  /O
          C<
             \H
```

Ausgehend von diesen Primärreaktionen, kann man die verschiedenen Zuckerarten ableiten. Man kann aber auch annehmen, daß vorübergehend die Ringstruktur sich verändert.

```
                                              CH2OH
                                               |
                           CH2OH               CO
      CHOH                                     |
                           C—OH               CHOH
OHCH/  \CHOH   ——→   OHHC/  \CHOH    ——→       |        (Keton).
   |    |                                     CHOH
OHCH\  /CHOH         OHHC    CHOH              |
      CHOH                                    CHOH
                                               |
                                              CH2OH
```

Auf diese Weise kann man die Bildung aller möglichen Aldehyde, Ketone und Zuckerarten erklären.

Raikow (1914) nimmt dagegen an, daß $CO_2 + H_2O$ mit dem Chlorophyll eine Oxoniumverbindung von der Form

```
                             H
                            /
Chl :: O = C = O :: O<
                            \H
```

bildet. Diese Verbindung ist unbeständig und erleidet eine innere Umwandlung in die Verbindung

$$\begin{array}{lccccl} & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \\ & | & & | & & \\ \mathrm{Chl} :: & \mathrm{O} & — & \mathrm{C} & :: & \mathrm{O} = \mathrm{O}, \end{array}$$

die noch unbeständiger ist und einen größeren Energievorrat besitzt und sich folgendermaßen zersetzt:

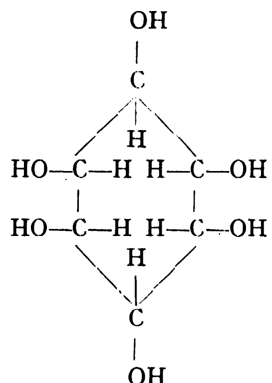
$$\begin{array}{lccccl} & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \\ & | & & | & & \\ \mathrm{Chl} :: & \mathrm{O} & — & \mathrm{C} & :: & \mathrm{O}{=}\mathrm{O} \longrightarrow \mathrm{O_2} + \end{array} \begin{array}{lcccl} & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & \\ & | & & | & \\ \mathrm{Chl} :: & \mathrm{O} & — & \mathrm{C} & < \end{array}$$

$$\begin{array}{lccl} & & | & \\ \longrightarrow \mathrm{O_2} + \mathrm{Chl} + \mathrm{H} & — & \mathrm{C} & —\mathrm{OH} \\ & & | & \\ & & \text{Isoformaldehyd.} & \end{array}$$

Der letztere, eine Enolform des Formaldehyds, ist sehr reaktionsfähig und polymerisiert sich zu Kohlehydraten:

$$\begin{array}{c} | \\ \mathrm{H—C—OH} \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ \mathrm{H—C—OH} \\ | \\ \mathrm{H—C—OH} \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ \mathrm{H—C—OH} \\ | \\ \mathrm{H—C—OH} \\ | \\ \mathrm{H—C—OH} \\ | \end{array} \longrightarrow \text{usw.}$$

Es können auch Ringbildungen vor sich gehen. Aus 6 Molekülen Isoformaldehyd kann sich z. B. Inosit



bilden. Nach Raikow kann man auf diese Weise die Bildung der in den Pflanzen vorkommenden Zuckerarten erklären.

G. Kögel stellt sich den Verlauf dieses Vorgangs folgendermaßen vor:

Chlorophyll (aktiviert) + $2H_2O \longrightarrow 2H + H_2O_2$

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{\overset{\text{I}}{\begin{matrix} O{=}C{=}O \\ \\ O{=}C{=}O \end{matrix}}} + 2\,H_2 \longrightarrow \underset{\text{Tetraoxydäthylen}}{\overset{\text{II}}{\begin{matrix} OH{-}C{-}OH \\ \\ OH{-}C{-}OH \end{matrix}}} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Diketoäthyldioxyd}}{\overset{\text{III}}{\begin{matrix} H \\ | \\ O{-}C{-}OH \\ \\ OH{-}C{-}O \\ | \\ H \end{matrix}}} \longrightarrow \underset{\text{Formaldehyd}}{\overset{\text{IV}}{\begin{matrix} H{-}C{-}OH \\ \\ H{-}C{-}OH \end{matrix}}} + O_2.$$

In der dritten Phase steht die charakteristische Zuckergruppe

$$\begin{matrix} H \\ | \\ OH{-}C{-}O \end{matrix},$$

die zur Bildung von Zucker führen kann; dabei braucht sich kein Formaldehyd zu bilden.

Außer Zucker kann sich auch Ameisensäure bilden. Werden zwei H_2 abgespalten, so erhält man Oxalsäure. Aus diesen Angaben ist aber nicht zu ersehen, was für eine Rolle das Chlorophyll und das in ihm enthaltene Magnesium spielen. Sie scheinen, ähnlich wie bei Sernagiotto, ganz ausgeschaltet zu sein. Nach G. Kögel soll aber sein Schema die Entstehung des Zuckers besser erklären als die Formaldehydtheorie von Baeyer.

O. Warburg nimmt als primären Vorgang die Reaktion $6\,CO_2 + 6\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 - 674000$ cal an. Tschelinzeff und Maxoroff kommen auf Grund ihrer Untersuchungen über Pyrrol-N-carbonsäuren zu dem Schluß, daß die Verbindung von der Form

$$>N{-}CO{-}O{-}Mg{-}N<$$

bei der Decarboxylierung freie aktive Gruppen gibt, die sich auf verschiedene Weise kondensieren können, und daß derartige Prozesse auch bei der Assimilation entstehen können (vgl. auch Oddo). Nach Shibata und Yakushije werden 4 H_2O-Moleküle an Mg angelagert. Durch Licht wird H_2O in H und OH gespalten. Weiter bilden sich $4\,H + CO_2 = HCOOH + H_2O$; $4\,OH = 2\,H_2O_2$; $2\,H_2O_2$ + Blattkatalase $= 2\,H_2O + O_2$. Bei Zusatz von Hydroxylamin, das die Katalasewirkung vernichtet, hört auch die O_2-Entwicklung auf.

Das Chlorophyll besteht aus zwei Formen, aus dem Chlorophyll *a* und dem Chlorophyll *b*. Willstätter (1918) hat sich mit seinen Schülern bei der Erforschung des Chlorophylls große Verdienste erworben. Das Endergebnis seiner mühsamen und langjährigen Forschung kann hier nicht wiedergegeben werden; die sich dafür Interessierenden seien auf sein Buch verwiesen. Hier wollen wir nur auf einige Tatsachen aufmerksam machen. Die Formel des Chlorophylls *a* soll nach ihm die folgende sein:

$$(C_{32}H_{30}OMgN_4)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})$$

und des Chlorophylls *b* folgende:

$$(C_{32}H_{28}O_2N_4Mg)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39}).$$

Die Kohlensäure soll sich folgendermaßen mit ihm verbinden:

$$(Ch)\left\{\begin{array}{l}>N\diagdown \\ >NH\diagup\end{array}\right.\!\!>Mg{-}O{-}C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{array} \quad \text{und weiter} \quad (Ch)\left\{\begin{array}{l}>N\diagdown \\ >NH\diagup\end{array}\right.\!\!>Mg{-}O{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown O\end{array}\!\!\Big| .$$

(Peroxyd)

Die Rolle des Magnesiums ist dabei noch keineswegs geklärt; allem Anschein nach ist sie nicht unbedeutend.

Über die photoaktiven Gruppen, die sich im Chlorophyllkern befinden, können wir uns heute kein klares Bild verschaffen. Hier können nur Versuche und nochmals Versuche helfen; mit rein theoretischen Spekulationen kommt man nicht weiter.

Das Chlorophyllformaldehydperoxyd zerfällt in:

$$Chl\begin{array}{l}\diagup N\diagdown \\ \diagdown N\diagup\end{array}\!\!Mg + O_2 + H{-}C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{array} \quad \text{(Formaldehyd)},$$

d. h., es bildet sich wieder Chlorophyll und Formaldehyd, das weitere Umsetzungen erleidet. Diese Theorie steht der von Raikow sehr nahe. Emerson und Green nehmen im Gegensatz zu Baly, Morgan u. a. an, daß CO_2 mit Chlorophyll ein Zwischenprodukt bildet, das durch die Lichtabsorption weiter verändert wird. Dementsprechend stellen sie andere Reaktionsgleichungen auf. Blackman und Warburg finden, daß der Temperaturkoeffizient bei kleinen Lichtintensitäten nahezu Eins ist.

Wie auf S. 405 hervorgehoben wurde, folgt aus unserer Theorie, daß das Chlorophyll sich als Kontaktkatalysator an CO_2 anlagern und daß nach dem Charakter der Reaktion dieses Produkt ein Peroxyd sein muß. Dies stimmt auch mit den experimentellen Ergebnissen von Willstätter und seinen Mitarbeitern vollständig überein. (Vgl. auch d. Kap. über Nikotin S. 824). Zwar hat man freies Formaldehyd in den Pflanzen einwandfrei nicht nachgewiesen; das kann

aber nicht als Einwand gegen diese Auffassung dienen, weil es sich als Zwischenprodukt bildet und sofort auf verschiedene Weise weiterreagiert.

Mit der Abhängigkeit der Assimilation von der CO_2-Konzentration haben sich Reinau, Niclas, Scharrer, Frobel u. a. beschäftigt.

Blackman hat weiter festgestellt, daß sich hier für die CO_2-Konzentration bei konstanter Lichtintensität und für die Lichtintensität bei konstanter CO_2-Konzentration Grenzen ergeben, bei deren Überschreitung keine weitere Verstärkung der Assimilation erfolgt. Harder hat diese Prozesse näher studiert, und Ghosh hat die kinetischen Gleichungen aufgestellt, die die Versuchsresultate gut wiedergeben. Als Grundlage wurde der Assimilationsmechanismus von Willstätter und Stoll angenommen. Auch die Versuche von O. Warburg stimmen gut mit dieser Formel überein. Von E. Baly, Emerson und Green wurden andere Gleichungen abgeleitet. Gründliche experimentelle kinetische Untersuchungen wurden von van den Honert angestellt. Die Assimilation stellt einen summarischen Vorgang aus verschiedenen Diffusions-, photochemischen und Dunkelprozessen dar (W. James). Der allgemeine Temperaturkoeffizient ist dementsprechend gleich 1,87, der reine photochemische dagegen gleich Eins.

Eigenschaften des Chlorophylls.

a) Struktur.

Die unbelichteten Pflanzen enthalten in sehr geringen Mengen einen grünen Farbstoff, der rot fluoresziert und aus dem beim Belichten das tiefgrüne Chlorophyll entsteht. Man nennt ihn gewöhnlich Proto- oder Urchlorophyll. Seine Existenz wurde von Pringsheim (1874), Montewerde (1894) und Lubimenko nachgewiesen. Im Licht wandelt er sich in das Chlorophyll um (Greilach 1904). Man nimmt an, daß dabei zunächst ein Salz der Pyrrol-α-carbonsäure entsteht. Natürlich müssen alle notwendigen Nährstoffe zugegen sein (Oddo, Polacci). Noack konnte zeigen, daß die Umwandlung eine Oxydation ist. Chlorophyll stellt eine Tricarbonsäure von der Zusammensetzung

$$\left[C_{31}H_{30}N_4Mg\right]\begin{matrix}COOR\\ COOCH_3\\ CO\end{matrix}$$

dar, wo R das Phytolradikal $C_{20}H_{39}$ bedeutet.

Bei der Photooxydation des Urchlorophylls entsteht zuerst das Chlorophyll a: $[MgN_4C_{32}H_{30}O]CO_2CH_3CO_2C_{20}H_{39}$, dann das Chlorophyll b: $[MgN_4C_{32}H_{28}O_2]CO_2CH_3CO_2C_{20}H_{39}$. Die wirksamen photochemischen Faktoren bei diesen Umwandlungen sind unbekannt. Die Struktur des Chlorophylls a ist nach Conant, Dietz, Bailey und Kamerling:

```
                      O—CH3
                        |
        CH3 ——————————— C—O
                           >C=O
   CH2 ————    ———————  C—CHOH
                 N
    |            |          |
C2H5 ==   >N  —  Mg ······ <  ——— CH2CH2COOR
CH3 ——                       ——— CH3
                 :
    |            N          |
   CH                       CH
           C2H5 ==== CH3
```

nach Hans Fischer (1934)

```
CH2=== C2H5          CH3 ==== C2H5
              — CH=
        N                 N
CH                 Mg                CH
        N                 N
                CH
                 |
CH3 —— CH2       CH               CH3
        |                C=O
       CH2      CO2CH3
        |
       COOR
```

Durch Ersatz des Wasserstoffs H_2 an der Stelle CH_2 neben COOR durch O erhält man das Chlorophyll b; durch Ersatz des Phytolradikals R durch eine Methyl- oder Äthylgruppe erhält man das kristallinische Chlorophyll.

Die Struktur des Phytols, das einen Alkohol darstellt, ist nach F. G. Fischer und K. Löwenberg (Lieb. Ann. **475**, 183 [1929]):

```
CH3—CH—CH2—CH2—CH2CH—CH2—CH2—CH2—CH—CH2—CH2—
    |              |                 |
    CH3            CH3               CH3
                                 —CH2—C=CH—CH2OH
                                      |
                                      CH3
```

Man kann sich diese Molekel als eine viermal kondensierte und hydrierte Isoprenmolekel $CH_2 = C - CH = CH_2$ (mit CH_3 am C), aus der sich bekanntlich der Naturkautschuk bildet, vorstellen (s. S. 690).

Man könnte weiter annehmen, daß Phylloerythrin eine physiologische Brücke zwischen dem Blut- und dem Blattfarbstoff (d. h. Hämoglobin und Chlorophyll) darstellt, wie Marchlewski und Noack meinen. Die Zusammensetzung der roten Blutfarbstoffkomponente des Hämins, und die zugehörige Bruttoformel (nach H. Fischer) ist auf S. 708 angegeben.

Eisen begünstigt die Bildung von Chlorophyll in den Pflanzen und ist auch an der Assimilation als Katalysator (Blackmansche Reaktion) beteiligt (Starkenstein).

b) Zustand des Chlorophylls in der Pflanze.

Willstätter war der Ansicht, daß das Chlorophyll im lebenden Blatt in kolloidaler Verteilung oder einem sehr ähnlichen Zustand vorhanden ist. Lubimenko nahm das Vorhandensein einer Chlorophyll-Eiweiß-Verbindung an, welche auch die anderen Pigmente in Form eines Komplexes enthält. Noack bezeichnete den Zustand des Chlorophylls im Blatt als eine Adsorption des Farbstoffs an das Chloroplasten-Eiweiß in monomolekularer Schicht. Chlorophyll fluoresziert in organischen Lösungen rot, nicht aber in wäßrig-kolloidalen Lösungen; eine ähnliche Fluoreszenz zeigen auch die Chloroplasten im Blatt. Auf Grund hiervon nahm Stern an, daß das Chlorophyll im lebenden Blatt »echt«, und zwar in den Lipoiden, gelöst sei.

Andererseits fanden Hilpert, Hofmeier und Wolter, daß sich das Chlorophyll in der Blattsubstanz bei chemischen Umsetzungen anders verhält, als wenn es von ihr getrennt ist. Z. B. wirkt n/10 NaOH auf das isolierte und in organischen Lösungen gelöste Chlorophyll kaum ein. Wenn man aber Blätter mit der Lauge stehen läßt, so lösen sich während der ersten Tage nur gelb und braun gefärbte Körper; später erhält man eine tiefgrüne Lösung. Charakteristisch für sie ist ihre außerordentlich starke rote Fluoreszenz schon im diffusen Tageslicht. Gleichzeitig mit dem Extraktionsprozeß geht die Farbe der Blattsubstanz in blaugrün über. Das ganze Verhalten weist auf Verseifungsprodukte des Chlorophylls hin, die noch nicht in reiner Form erhalten werden konnten. Durch Verseifen von reinem Chlorophyll a + b mit CH_3OH-Natronlauge in der Hitze wurden wäßrige Lösungen gewonnen, die im Rot die gleichen Absorptionsbanden zeigten wie die alkalischen Blatt-Auszüge; die Mitte der Hauptbande lag bei 637 $m\mu$. Die Fluoreszenz war ebenso stark.

Durch Umsetzung mit $CaCl_2$ werden die grünen Substanzen mit den Pektaten aus Blatt-Auszügen ausgefällt. Während die alkalischen Auszüge (Lösungen) an Äther nichts abgeben, obwohl sie keinen kolloidalen Charakter besitzen, geben die getrockneten Ca-Salze mit wasserhaltigem CH_3OH oder Azeton eine tiefgelbe Lösung, deren

färbende Substanz die Löslichkeits-Eigenschaften des Karotins besitzt, also beim Entmischen ihrer methylalkoholisch-petrolätherischen Lösung mit Wasser in den Petroläther übergeht. Ebenso gibt sie die charakteristische Blaufärbung mit konzentrierter H_2SO_4. Da die färbende Substanz nach ihrer Abtrennung in Alkalien unlöslich ist, keine Asche enthält und vorher echt gelöst war, muß sie irgendwie chemisch gebunden gewesen sein.

Aus ihren Salzen läßt sich die freie Säure, welche sich mit blaugrüner Farbe und roter Fluoreszenz löst, aber beim Eindampfen sich zersetzt, durch primäres Phosphat und Essigsäure in Freiheit setzen. Hierin ist sie den Isochlorophyllinsäuren ähnlich, doch ist die Entstehungsart grundverschieden. Während aus isoliertem Chlorophyll die Säure nur mit konzentrierter C_2H_5OH-Kalilauge in der Hitze erhalten werden kann, entsteht sie aus dem Blatt unter denkbar milden Bedingungen. Ebenso gibt die kolloidale wäßrige Lösung des Chlorophylls mit Alkalien unter denselben Bedingungen die beschriebenen Produkte. Auch ist das Chlorophyll aus einer Lösung in flüssigem Paraffin mit n/10 Lauge bei 50° C nicht zu verseifen. Daher kann es im Blatt weder kolloidal noch in Lipoiden echt gelöst sein.

Es bestand noch die Möglichkeit einer besonderen Wirkung der Chlorophyllase. Aber wenn man bedenkt, daß dieses Enzym (nach Willstätter und H. Mayer) durch Temperaturerhöhung auf 60° stark geschädigt wird, und daß bei $P_{H^{\cdot}} = 9$ seine Wirkung praktisch aufhört, während bei unseren Versuchen die Verseifung durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, so entfällt auch diese Möglichkeit.

Hilpert, Hofmeier und Wolter haben beobachtet, daß in Blättern, die durch NaOH entfärbt waren, auch das Protein bis auf geringste Spuren verschwunden war. Zur Klärung der Frage, ob das Chlorophyll chemisch an das Protein gebunden ist, analysierten sie Blätter, die in verschiedenen Graden mit n/10 NaOH ausgelaugt waren, auf Stickstoff (Protein) und Farbstoff, um eine etwaige Beziehung zwischen der Lösung des Farbstoffs und der der Proteine festzustellen. Die Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, und zwar im Dunkeln, bei Tageslicht und im Brutschrank (55—60°).

Bei einem Teil der ausgelaugten Proben wurde der Fettgehalt bestimmt, zum Vergleich mit dem des Ausgangsmaterials. Bei lebendigen Blättern betrug er 1,6%; nach ein- bis dreiwöchiger Behandlung mit NaOH schwankte er um 2,7%. Ob die Steigerung nur durch den Substanz-Verlust hervorgerufen wird, muß noch untersucht werden. Nach diesen Versuchen kann man nicht annehmen, daß eine Verseifung des Fettes stattgefunden hat.

Blätter, die durch NaOH von Chlorophyll soweit befreit waren, daß der Stickstoffgehalt nur noch 0,1% betrug, ergaben bei der Ex-

traktion mit Azeton gelb gefärbte Wachse, welche das Löslichkeits-Verhalten der Carotine zeigten. Xanthophyll wurde bisher noch nicht gefunden.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das Chlorophyll in den Chloroplasten der Pflanzen sich nicht nur in seinem Löslichkeits-Verhalten, sondern auch in seinen chemischen Eigenschaften von dem Chlorophyll unterscheidet, das man durch Lösungsmittel der Pflanze entzogen hat. Das kann nicht allein auf den Verteilungsgrad zurückgeführt werden. Die Einwirkung des Formaldehyds läßt eine Beziehung zu den Proteinen vermuten, und die ständige Anwesenheit eines carotinoiden Begleiters in den wäßrig-alkalischen Lösungen deutet darauf hin, daß der Chlorophyll-Komplex im Blatt größer ist als nach der Extraktion. Die Ansicht, daß das Chlorophyll in der Pflanze in den Lipoiden echt gelöst sei, kann man als endgültig widerlegt betrachten.

c) Das Ausbleichen von Chlorophyll.

Daß die Chlorophyllösungen aller Art im Licht ausbleichen, war schon längst bekannt. Daß hierbei Sauerstoff die Hauptrolle spielt, hat Gerland (1871) gezeigt. Wurmser konnte unzweideutig zeigen, daß in Abwesenheit von Sauerstoff oder von Licht kein Ausbleichen stattfindet. Das Ausbleichen, das sich, unabhängig vom Lösungsmittel, im Umschlagen der schönen grünen Farbe in Gelb-braun äußert, ist also eine reine Photo-Oxydationserscheinung.

Wird dem Chlorophyll ein anderer Körper, der sich noch schneller oxydieren kann, zugegeben, so reißt er den Sauerstoff an sich, und die Oxydation des Chlorophylls findet viel langsamer oder auch gar nicht statt. Ein solcher Körper wirkt also wie ein Schutzmittel gegen das Ausbleichen des Chlorophylls. Noack fand, daß die ständigen Begleiter des Chlorophylls im Pflanzenblatt, die gelben Farbstoffe Xanthophyll und Karotin, im Licht viel schneller als Chlorophyll oxydieren; sie bilden darum einen natürlichen Schutz gegen sein Ausbleichen.

Fügt man Pinaverdol zur Chlorophyllösung hinzu, so bleicht Chlorophyll schneller als der Farbstoff aus. Lösungen von Chlorophyll in Olivenöl, Benzol, Phenol, CCl_4, Amylalkohol, denen man Oxalsäure zusetzt, und die man durch andere Farbstoffe, wie Cochenille, Diaminrosa, Echtrot, Lenacylblau sensibilisiert, bleichen nach Allisson im Sonnenlicht aus. Statt Oxalsäure kann als Akzeptor auch H_2 genommen werden, der durch eine Aufschlämmung von $BaSO_4$ mit Pt oder Pd durchgeleitet wird.

Werden grüne Blätter dem Quarzlampenlicht ausgesetzt, so bleichen sie aus und werden goldgelb. Die ultravioletten Strahlen unter 300 $m\mu$ können eine Kohlensäureassimilation bewirken. Der

ganze Vorgang ist aber nach Richter sehr kompliziert. Über das Ausbleichen des Chlorophylls haben zuerst Gerland (1871) und Batalin (1874) berichtet. Die ersten Andeutungen darüber findet man schon bei Senebier (1782) und später bei Sachse vor. Mit dem Problem haben sich weiter Stoklasa, Bierry, Bartels, Stokes, Pfeffer, Wiesner, Dangeard, Osterhout, Gaffron, Warburg, Negelein, Pfeilsticker beschäftigt.

d) Temperatureinfluß und Solarisation.

Entsprechend der verwickelten Natur der Assimilation ist auch ihre Abhängigkeit von Lichtintensität und Temperatur recht kompliziert. So zeigt z. B. die Assimilation, ganz ähnlich dem photographischen Prozeß, den »Solarisationseffekt«, indem bei starker Intensität die Wirkung geringer als bei schwächerer ist und bei bestimmter Intensität sich ein Maximum ergibt. Der Temperaturkoeffizient schwankt von 1,5 bis 2,0 je nach den Versuchsbedingungen; am stärksten wird er durch die Temperatur und die Lichtintensität beeinflußt. Er entspricht weder einem rein photochemischen Vorgang noch einer Dunkelreaktion noch einer Diffusion, sondern dem summarischen Effekt verschiedener Faktoren. Die hier herrschenden komplizierten Verhältnisse werden mit historischen Rückblicken ausführlich von Dhar in seiner Publikation: Indian Journ. Chem. Soc. **10**, S. 541 (1933) besprochen.

e) Chlorophyll als Photokatalysator.

Die sensibilisierende Wirkung des Chlorophylls auf die photographische Platte wurde von Edm. Becquerel schon 1874 (ein Jahr nach der Entdeckung der Sensibilisierung durch Vogel) gefunden. Später wurden noch viele Reaktionen gefunden, die von Chlorophyll sensibilisiert werden. In vielen Fällen wird die Chlorophyllmolekel selbst angegriffen, d. h. oxydiert, und dadurch in der Wirkung geschwächt. Über die Rolle, die das im Chlorophyll enthaltene Magnesium bei der Assimilation spielt, läßt sich heut noch nichts sagen. In manchen Fällen konnte die Bildung peroxydartiger Verbindungen festgestellt werden (Gaffron). Silbernitratgelatine wird durch Chlorophyll fast panchromatisch sensibilisiert (Steigmann). Die Fällbarkeit von Ergosterin durch Digitonin wird durch die Gegenwart von Chlorophyll gehemmt (Steigmann).

Bei fast allen Farbstoffen wird das Ausbleichen oder die Farbveränderung durch Chlorophyll beschleunigt, besonders wenn man Sauerstoffakzeptoren wie Phenylhydrazin, Terpentinöl, Piperidin usw. zugibt (J. Böhi). Als charakteristisches Beispiel können Azofuchsin

und Diaminrosa dienen. Man bereitet eine 0.01 g starke Chlorophylllösung in 100 cm^3 Methylalkohol vor. Man gibt 4 cm^3 davon zu 1 cm^3 einer 1%igen Farbstofflösung und noch 15 cm^3 Methylalkohol und 1 Tropfen Phenylhydrazin dazu. In der Sonne wird die Lösung in einigen Minuten rein grün. Fügt man eine Mischung von gleichen Volumina Wasser und Äther hinzu und schüttelt das Ganze, so wird der Äther durch Chlorophyll grün gefärbt und die wäßrige Lösung infolge des Farbstoffausbleichens farblos. Ohne Phenylhydrazin bleicht auch das Chlorophyll sehr schnell aus. Es handelt sich um gegenseitige Beeinflussung der beiden Farbstoffe durch verschiedene Streifen der photochemischen Absorption. Da aber das Bleichen des Chlorophylls durch Phenylhydrazin gehemmt wird, wird nur die andere Reaktion durch das Chlorophyll photokatalytisch beschleunigt.

Das fluoreszierende Chlorophyll kann seine Anregungsenergie dem Sauerstoff übertragen, wobei die Fluoreszenz ausgelöscht wird. Der auf diese Weise aktivierte Sauerstoff ist reaktionsfähiger. Auch diese Tatsache muß bei der Erklärung des Mechanismus der Assimilation berücksichtigt werden (Kautsky).

f) Herstellung des Chlorophylls nach Willstätter und Stoll.

Man nimmt getrocknete und zu Pulver verriebene Brennesselblätter, saugt sie auf einer großen Nutsche fest und extrahiert mit 6 Litern 80 proz. Azeton. Im Scheidetrichter wird dem Extrakt Petroläther und Wasser zugefügt und dadurch der Farbstoff in 4 Liter Petroläther übergeführt. Die gelblich-grüne untere Schicht wird abgeblasen, die rot fluoreszierende Petrolätherlösung zweimal mit je 1 Liter Azeton (80 proz.) entmischt und danach das Azeton vorsichtig durch 4 maliges Ausziehen mit je 1 Liter Wasser entfernt. Weiter wird dreimal mit je 1 Liter 80 proz. Methylalkohol ausgeschüttelt, um Xanthophyll zu entfernen. Dann werden durch fünfmaliges Waschen mit je 2 Liter Wasser dem Petroläther die Reste von Methylalkohol und Azeton entzogen. Solch eine Lösung von Chlorophyll fluoresziert nicht mehr, sondern scheidet den Farbstoff als Suspension aus. Die Suspension schüttelt man mit geglühtem Na_2SO_4 und 150 g Talk, filtriert durch eine Schicht von Talk und wäscht mit Petroläther nach. Aus der Nutsche wird mit 1 Liter Äther das Chlorophyll herausgelöst, die Lösung durch geglühtes Na_2SO_4 filtriert, auf 25 cm^3 konzentriert und mit 0.8 Liter Petroläther langsam ausgefärbt. Dann wird das Chlorophyll nochmals filtriert, getrocknet und in Fläschchen aufbewahrt.

Heutzutage kann man kristallinisches Chlorophyll auch im Handel von der Firma Sandoz (Chem. Fabr.) in Basel (Schweiz) beziehen. In der Fig. 213 ist das Spektrogramm einer alkoholischen Lösung dieses Chlorophylls wiedergegeben. Es zeigt eine starke Durchlässigkeit im

Fig. 213. Photogramm des kristallinischen Chlorophyls in Alkohol bei zwei verschiedenen Konzentrationen nach K. Alexander.

Grün; im äußersten Rot und im Ultrarot. Eine konzentriertere Lösung läßt kein Grün mehr durch und wurde von Max. Plotnikow jr. als Ultrarotfilter bei den Aufnahmen mit den ultrarotempfindlichen Platten mit Erfolg angewandt. Quantitativ gemessen wurde die Absorption bei Chlorophyll und seinen Begleitern von Coblentz und Prins. Die Chlorophyllösung, die nach Hilpert und Mitarbeitern (s. S. 721) hergestellt wurde, zeigt ein ganz anderes Aussehen des Spektrogramms

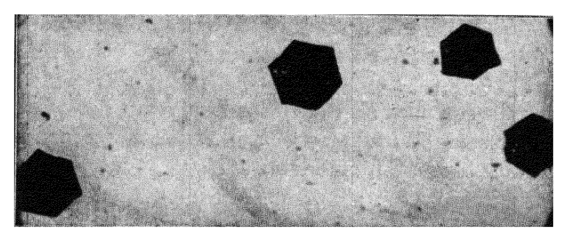


Fig. 214. Das kristallinische Chlorophyll.

(K. Alexander) (1932). In der Fig. 214 sind die Kristalle des Chlorophylls selbst abgebildet.

Karotin und andere farbige Begleiter des Chlorophylls.

Die Zusammensetzung von Karotin ist von Willstätter gleich $C_{40}H_{56}$ angegeben worden. Es besteht aus zwei Formen, der symmetrischen α- und der symmetrischen β-Form. Die β-Form hat nach Karrer folgende Diphenylpolyen-Struktur:

```
CH3 CH3
  \ /             CH3            CH3                    CH3
   C               |              |                      |
  / \              |              |                      |
CH2  C—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—CH—C=
 |   ||
CH2  C—CH3
  \ /
  CH2

                                                   CH3 CH3
                                 CH3                 \ /
                                  |                   C
                                  |                  / \
                     CH=CH—CH=C—CH=CH—C    CH2
                                                  ||    |
                                            CH3—C    CH2
                                                    \ /
                                                    CH2
```

In neuester Zeit wurde noch in geringen Mengen das γ-Karotin isoliert. Karotin besitzt eine große physiologische Bedeutung, weil

aus ihm das wichtige und fettlösliche Wachstumvitamin A entsteht. Dieses soll nach Karrer die Molekülhälfte des Karotins mit den Eigenschaften eines Alkohols darstellen, d. h. die Struktur besitzen:

```
CH3 CH3
  \ /
   C                 CH3                 CH3
  / \                 |                   |
CH2  C—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH2OH
 |   ||
CH2  C—CH3
  \ /
  CH2
```

Vitamin A.

Das Vitamin A findet sich auch im Lebertran der Fische und bedingt dessen heilende Wirkung. Charakteristisch für das Vitamin A ist eine starke Absorptionsbande bei 328 mμ. Verschiedene Fische enthalten das Vitamin A in ganz verschiedenen Mengen; am wenigsten enthält der Dorsch, am meisten, etwa das tausendfache, Flunder, Seezunge, Steinbutt und manche Makrelenarten.

Eidotter enthält wenig Karotin, aber viel Xanthophyll und Zeaxanthin. In verschiedenen Teilen des Organismus, in vielen Früchten und Pflanzen findet man Karotin, so daß die Möglichkeit zur Bildung dieses Wachstumvitamins reichlich geboten ist, falls für entsprechende Nahrung gesorgt wird. Das Vitamin stärkt auch die Immunitätskraft des Organismus.

Außer diesem Vitamin sind noch viele andere bekannt. Die B-Gruppe, die in frischer Hefe gefunden wird, enthält Vitamine gegen Pelagra, Beri-Beri usw. Das Vitamin C wirkt antiskorbutisch, D antirachitisch (s. S. 657), das Vitamin E ist ein Antisterilitätsvitamin. Das erste Vitamin der B-Gruppe wurde von den holländischen Ärzten Eijkman und Grijus im Jahre 1897 gefunden.

Auch alle anderen Karotinoide besitzen nach Kuhn und Winterstein einen der Diphenylpolyenstruktur $C_6H_5(CH = CH)_nC_6H_5$ ähnlichen Bau, sind fettlöslich, wasserunlöslich, stickstofffrei. Polyene bis zu 11 C-Atomen in der Kette wurden schon künstlich hergestellt.

Die anderen Farbstoffe stellen verschiedene Oxydationsstufen des Karotins dar (Tabelle 95).

Durch hydrolytische und oxydative Einwirkungen könnten sich vielleicht die Karotinoide zu Vitaminen, neuen Farbstoffen, Geschmack- und Riechstoffen, die sich in tierischen und pflanzlichen Organismen finden, verändern.

Kurze historische Notizen.

Das Blattgrün verdankt seinen Namen »Chlorophyll« den Forschern Pelletier und Caventou (1818). Die erste umfassende che-

Tabelle 95.

Farbstoff	Formel	Vorhanden in
Karotin	$C_{40}H_{56}$	gelbe Möhre.
Lycopin		Tomaten.
Kryptoxanthin	$C_{40}H_{56}O$	Sonnenblumen.
Xanthophylle............ Lutein .... Zeaxanthin.............	$C_{40}H_{56}O_2$	Eidotter, Sonnenblumen, gelber Mais,
Flavoxanthin	$C_{40}H_{56}O_3$	Blüten des Hahnenfußes
Violaxanthin .... Taraxanthin............	$C_{40}H_{56}O_4$	gelbe Stiefmütterchen, Blüte des Löwenzahns, Sonnenblumen.
Fucoxanthin	$C_{40}H_{56}O_6$	Braunalgen.
Rhodoxanthin	$C_{40}H_{50}O_3$	Arillus der Eibe.

mische Untersuchung und seine Trennung von den Gelbfarbstoffen wurde von Berzelius (1837) ausgeführt. Brewster entdeckte die rote Fluoreszenz des Chlorophylls (1845), Stokes auf optischem Wege die Existenz von a-Chlorophyll. Weiter folgten die Arbeiten von Kützing, Zeiß, Sachse, Verdeil, Fremy, Kraus, Konrad, Pringsheim, Karsten, Hoppe-Seyler, Gauthier, Trecül. Die russischen Botaniker Montewerde (1893) und Borodin (1882) (auch als vorzüglicher Opernkomponist bekannt) beobachteten im Mikroskop das kristallinische Chlorophyll. Dann folgten die Arbeiten von Tschirch, Filhol, Hansen, Arnaud. Große Fortschritte wurden durch die Untersuchungen von Schunck, Marchlewski und Nencki, die fundamentalen Arbeiten von Willstätter und seinen Mitarbeitern und endlich in der letzten Zeit durch die Arbeiten von Hans Fischer bewirkt. Was die photochemische Seite anbetrifft, so wurde schon von Becquerel (1868) die Andeutung gemacht, daß die Assimilation durch das absorbierte Licht bewirkt wird. Ähnliche Ansichten findet man auch bei Jamin und Lommel (1871) vertreten. Die ersten quantitativen Untersuchungen über die Assimilation im spektral zerlegten Licht wurden von Timirizeff und Engelmann (1868) ausgeführt, die als Vorläufer der Entdeckung des Grotthuss-van't Hoffschen photochemischen Absorptionsgesetzes angenommen werden könnten, falls sie die Bedeutung ihrer Arbeiten selbst erkannt hätten.

Literatur zu Kapitel 1.

V. Albers und Knorr, Bull. Amer. phys. S. **9**, No. 4, 9 (1934).
Allisson, Acta chim. Helv. **13**, 788 (1930)
Babes, Gaz. chim. ital. **59**, 305 (1909); Zymologica **8**, 165 (1928).
A. Bach, Arch. sci. phys. nat. (1898); Ber. Ber. **57**, 735 (1924).
Badger und Barton, Proc. Ak. USA. **20**, 166 (1934).

A. v. Baeyer, Ber. Ber. **3**, 68 (1870).
E. Baly u. Mitarb., Nature **134**, 933 (1934); **133**, 414 (1934); **126**, 966 (1930); **122**, 207 (1928); Far. Soc. **27**, **545** (1931); Proc. Roy. Soc. **116**, 197, 212, 219 (1927); **122**, 393 (1929); Jour. Ch. Soc. **129**, 2025 (1921).
Barker, Rev. gen. Sci. pure et appl. **42**, 601 (1931).
Bassalix, Ak. Krakau, 203 (1916).
Batalin, Bot. Zeit. 433 (1874).
O. Baudisch, Mit. Rockfeller Inst. (1929); Chem. Ztg. **49**, 437 (1925).
E. Baur, Chem. Ztg. 665 (1913); Zeit. Elektroch. **25**; 102 (1919); Helv. Chim. Acta, **1**, 186 (1918); **5**, 828 (1922); **6**, 959 (1923); Ber. Ber. **46** 832 (1913).
E. Becquerel, La Lumière (1868); C. R. **79**, 186 (1874).
I. Bell, Far. Soc. **27**, 771 (1931); Nature, **129**, 170 (1932).
Bernard und Biancani, Umschau, **34**, 956 (1930).
D. Berthelot, Mem. et com. ven. trav. soc. ing. France, Bull. Dez. (1911).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1517, 1691, 1159 (1910); **149**, 1, 395 (1909).
M. Berthelot, C. R. **126**, 609 (1898); **130**, 131, 172 (1900).
Berzelius, Ann. Ch. **27**, 296 (1838).
Bierry und des Bancels, C. R. **153**, 124 (1911).
F. Blackman und Mitarb., Ann. of Bot. **19**, 281 (1905); Proc. Roy. Soc. **76**, 402 (1905); **83**, 374, 389 (1911).
Bloor, Jour. Amer. Ch. Soc. **34**, 534 (1912).
Böhi, Acta chim. Helv. **12**, 137 (1928).
J. Borodin, Bot. Zeit. **40**, 608 (1882).
Briggs, Proc. Roy. Soc. **105**, 1 (1930).
D. Burk, Jour. phys. chem. **31**, 1338 (1927).
D. Burk und H. Lineweaver, Nature **135**, 621 (1935).
Butlerow, Ann. Chem. **120**, 295 (1861); C. R. **53**, 145 (1861).
Chapman, Chadwick und Ramsbottom, Jour. chem. Soc. **91**, 942 (1907).
Clausmann, C. R. **150**, 1312 (1910).
W. W. Coblentz u. Mitarb., Bur. of Stand. **11**, 703 (1933).
A. Coehn und Mitarb., Ber. Ber. **56**, 455 (1923); Zeit. phys. Ch. **91**, 847 (1916).
Conant, Dietz, Bailey u. Kamerling, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 2382 (1931).
Dangeard, C. R. **156**, 1844 (1913).
N. Dhar und Mitarb., Jour. phys. Ch. **29**, 926 (1925); **35**, 1418 (1931); **37**, 525 (1933); **36**, 750 (1932); Zeit. anorg. Ch. **142**, 299 (1925); Far. Soc. **27**, 554 (1931); **30**, 142 (1934); Nature **129**, 205 (1932); **132**, 30 (1933); Indian Ch. Soc. **10**, 453, 541 (1933); **11**, 145 (1934); Bull. Ak. Agra **2**, 141 (1933); **1**, 69 (1932).
Diels und Wolf, Ber. Ber. **39**, 689 (1906).
Diels, Zeit. ang. Ch. **39**, 1025 (1926).
Dixon, Ber. Ber. **38**, 2426 (1905).
Dony und Henault, Bull. Ak. R. Belg. (1903).
H. Emde, Naturw. **17**, 699 (1929); **18**, 539.
Emeléus, Far. Soc. **28**, 89 (1932); **18**, 539 (1930).
R. Emerson und L. Green, Nature, **134**, 289 (1934); Jour. gen. Physiol. **12**, 623 (1929).
Engelmann, Bot. Zeit. **26** (1882); 1, 2 (1883); 6, 7 (1884).
Erlenmeyer, Ber. Ber. **1**, 634 (1877).
W. Fearon und Ch. Mc Kenna, Biol. Jour. **21**, 1087 (1927).
H. Fischer und Mitarb., Ann. Chem. **508**, 234 (1934); **468**, 98 (1929); **502**, 177 (1933); **466**, 188 (1928); **486**, 178 (1931); **473**, 211 (1929); **480**, 109, 189 (1930); **482**, 232 (1930); **490**, 91 (1931); **417**, 181 (1932); **499**, 86, 288 (1932); **502**, 184 (1933); Chem. Ztg. **54**, 713 (1930); Zeit. ang. Ch. **31**, 197 (1920).

H. Freytag, Beib. bot. Zentralb. **51**, 408 (1933).
Gauthier, C. R. **120**, 355 (1843).
Gaffron, Ber. Ber. **60**, 2229 (1927).
Gaidukow, Ber. bot. Ges. Heft 1 (1901).
I. Ghosh, Jahrb. wiss. Bot. **69**, 572 (1928).
I. Ghosh und Sen-Gupta, Indian Jour. Ch. Soc. **8**, 581 (1931).
Gerland, Ann. Chem. **143**, 585 (1871).
V. Gore, Jour. phys. Chem. **37**, 745 (1933); **39**, 399 (1935).
H. Greilach, Wien. Ak. 113 (1904).
Harder, Jahrb. wiss. Bot. **60**, 568 (1921).
Hatt, Zeit. phys. Ch. **92**, 513 (1917).
Herschfinkel, Le Radium, 6, 228 (1909); C. R. **149**, 195 (1909); **150**, 1611 (1910).
Hilpert, Hofmeier und Wolter, Ber. Ber. **64**, 2570 (1931).
Holt, Trans. Chem. Soc. **95**, 30 (1909).
Holt und Hopkinson, Phil. Mag. **16**, 92 (1908).
T. van der Honert, Rec. Trav. Bot. Neerland. **27**, 149 (1930); Diss. Amsterdam (1931) mit zahlr. Literatur.
Hopfield und Birge, Phys. Rev. **29**, 922 (1927).
Houben und Fischer, Chem. Zentralb. I, 2486 (1928).
I. Inghilleri, Zeit. phys. Ch. **71**, 105 (1911).
Irvine, Umschau, 140 (1925).
Irvine, Pryde und Francis, Jour. Amer. Ch. Soc. **125**, 1075 (1924); Ind. and Eng. Ch. **16**, 1019 (1924).
James, W., Nature **136**, 220 (1935).
Jörgenson und Styles, Scientia, **25**, 1916 (1919).
Kanitz, Zeit. Elektroch. **11**, 689 (1905).
P. Karrer, Salomon und Wehrli, Helv. Chim. Acta, **12**, 790 (1928); Karrer, Hand. Bioch. (1933).
H. Kautsky, Zeit. ang. Ch. **48**, 329 (1935).
Kernbaum, C. R. **148**, 705 (1909); **149**, 116, 278 (1909).
G. Klein, Handb. Pflanzenanalyse. III, 2. Teil (1932); und Mit. Bioch. Zeit. **168**, 361, 169 (1926); Nature **13**, 21 (1925).
A. Klemenc, Zeit. Electroch. **40**, 188 (1934); Zeit. phys. Chem. **170**, 97 (1934).
Kny, Ber. bot. Ges. **15**, 338 (1897).
Kostyscheff, Physiol. d. Pflanz. (1925).
G. Kögel, Zeit. wiss. Phot. **30**, 196 (1932); **19**, 215 (1920).
Kreussler, Ann. Phys. **6**, 412 (1901).
Kuhn, Winterstein und Lederer, Zeit. physiol. Ch., **197**, 141 (1931); **200**, 108 (1931); **213**, 188 (1933).
Laurent und Mitarb., Bull. Ak. Belg. (1896) und (1903).
Leifson, Astroph. Jour. **63**, 82 (1926).
J. Liebig, Ann. Chem. Pharm. **46**, 58 (1843).
W. Loeb, Zeit. Elektroch. **11**, 749 (1905); Bioch. Zeit. **43**, 434 (1912).
Loew, Jour. prakt. Chem. **33**, 13; 34, 51.
E. Lommel, Ann. Phys. **143**, 579 (1871); **145**, 442 (1872).
Losanitsch und Jowitschitsch, Ber. Ber. **30**, 136 (1897).
Lubimenko, C. R. **173**, 365 (1921); 177, 606 (1923).
G. Mackinney, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 1668 (1932).
Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls (1909).
Matthaei, Phil. Trans. **197**, 47 (1905).
Herb. Mayer, Planta **11**, 294 (1930).
Metzner, Chem. Ztg. **53** (1923).
Mezzadroli und Gardano, Ak. Linc. **6**, 160 (1927).

Mezzadroli und Vareton, id. **8**, 511 (1928); **14**, 347 (1931).
W. Millard, Chem. News, **125**, 45 (1922).
N. Montewerde, Ac. Horti Petropolitani, **13**, 123 (1893).
Moore-Webster, Proc. Roy. Soc. **87**, 163 (1913).
Nadson, Scripta bot. Horti Un. Petrop. (1900).
Nencki und Marchlewski, Ber. Ber. **34**, 687 (1901).
Neuberg und Mitarb., Bioch. Zeit. **67**, 59, 64 (1914); **71**, 269 (1915); **151**, 168 (1924).
H. Niclas, K. Scharrer und A. Frobel, Zeit. ang. Ch. **38**, 251 (1925) (Mit voller geschichtlicher Literaturzusammenstellung).
K. Noack, Zeit. ang. Chem. **39**, 303 (1926); **42**, 123 (1929); **44**, 93 (1931); Bioch. Zeit. **183**, 135 (1927); **182**, 13 (1929); **193**, 97 (1930); Naturw. **17**, 104 (1929); **14**, 383 (1926).
R. Oddo, Gaz. chim. ital., **39**, 649 (1909); **50**, 54 (1920).
Ostrehout, Amer. Bot. Jour. **5**, 511 (1916).
Pelletier und Caventou, Ann. chim. phys. **3**, 194 (1818).
Pfeilsticker, Bioch. Zeit. **199**, 12 (1928).
M. Plotnikow, jr., Photogr. Korresp. **70**, 38, 55 (1934).
Polacci, Gaz. chim. ital. **45**, 192 (1915).
Porter und Ramsperger, Jour. Amer. Ch. Soc. **47**, 79 (1925).
Prins, Nature **134**, 457 (1934).
Pribram und Franke, Ber. Ber. **44**, 1035 (1911); **154**, 1517 (1912).
M. Quereshi und Mohammed, Jour. phys. Ch. **36**, 2205 (1932).
P. Raikow, Kohlensäureassimilation (Monogr.). Sofia (1914).
Ramsay und Cameron, Jour. Chem. Soc. **93**, 967 (1908).
Reggiavi, Helv. Chim. Acta **15**, 1383 (1932).
E. Reinau, Kohlensäure und Pflanzen (1920); Zeit. angew. Ch. **39**, 495 (1926); Chem. Ztg. **38**, 545 (1914); **43**, 449, 469, 489, 509, 524 (1919).
Reinhard, C. R. Soc. Biol. **89**, 1274 (1923).
O. Richter, Wien. Ak. **103**, 164 (1932); Zeit. ang. Bot. **14**, 110 (1932); Verh. Nat. Ver. Brünn, **65**, 68 (1934).
Riesenberg, Bioch. Zeit. **144**, 545 (1924).
G. Rollefson, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 579 (1924).
Sayre, Plant. physiol. **3**, 71 (1928).
Schmalfuß und Mitarb., Zeit. ang. Ch. **43**, 501 (1931).
E. Sernagiotto, Gaz. chim. ital. **44**, 628 (1914).
K. Shibata und Yakushiji, Naturw. **21**, 267 (1933).
F. Smith, Landw. Ver. in Aas (Norwegen), Über Pflanzenkult. u. künstl. Licht.
Spoehr und Mitarb., Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 1184 (1923); Ind. and. Eng. Ch. **16**, 128 (1929); **227**, 171 (1930); **244**, 9, 239 (1931); **262**, 287 (1933).
E. Starkenstein, Hand. Exp. Pharmonol. Bd. 3, Teil 2 (1934).
Steigmann, Camera (Luzern), **4**, Nr. 6 (1925); Koll. Zeit. **44**, 173 (1927).
Steinmann, Zeit. Bot. **9**, 1 (1917).
Stern, Zeit. Bot. **23**, 193 (1931).
Stokes, Proc. Ray. Soc. **13**, 144 (1864).
J. Stoklasa, Strahlentherapie **6**, 119 (1915).
J. Stoklasa, Sebor und Zdobnizky, C. R. **156**, 646 (1913); Bioch. Zeit. **47**, 186 (1912); Chem. Ztg. **34**, 945 (1910); Wien. Monatsh. **32**, 52 (1911).
Stryzer, Proc. Roy. Soc. **82**, 276 (1911).
Svensson, Zeit. phys. Ch. **91**, 624 (1916).
Thiele, Zeit. anorg. Ch. **32**, 2476 (1909).
K. Timiriazeff, Amer. Ch. phys. **5**, 12 (1877); Proc. Roy. Soc. **72**, 424 (1903), Bot. Zeit. **27**, 170 (1868).

S. Trümpler, Zeit. phys. Ch. **90**, 383 (1905).
Arb von Thunsberg, Zeit. phys. Ch. **106**, 305 (1923); Svenska kem. Tid. **35**, 185 (1923).
W. Tschelinzeff und Maxoroff, Ber. Ber. **60**, 195 (1927); Bull. Soc. Chim. France, **37**, 181 (1925).
Usher und J. H. Priestley, Proc. Roy. Soc. **84**, 101 (1911); **78**, 318 (1906); **77**, 369 (1906).
F. Verdeil, C. R. **33**, 689 (1851).
Vorländer, Ber. Ber. **58**, 2656 (1925).
V. Vouk, Wien. Ak. **103**, 1 (1931) (Kohledünger).
O. Warburg u. Mit., Bioch. Zeit. **166**, 386 (1925); **227**, 171 (1930); **244**, 9, 239 (1931); **262**, 287 (1933); Bioch. Zentralb. **100**, 258 (1919); Far. Soc. **27**, 551 (1931); Zeit. phys. Chem. **106**, 191 (1923); **102**, 248 (1922); Naturw. **13**, 285, 987 (1925); **14**, 167 (1926); **22**, 441 (1934); Z. ang. Ch. **45**, 1 (1932).
H. Watson und B. Vaidya, Indian Jour. Ch. Soc. **11**, 441 (1934).
Wiesner, Lichtgenuß der Pflanzen (1907).
R. Willstätter und Stoll, Assimil. d. Kohlensäure (1918).
R. Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll (1913).
R. Willstätter, Ber. Ber. **48**, 1540, 1770, 1791 (1915); **47**, 2831 (1914); Naturwiss. **21**, 253 (1933).
Wurmser, Rech. sur l'Assim. (1921); C. R. **181**, 373, 584 (1925); Arch. phys. Biol. I, 33 (1921).
Zechmeister, Carotinoide (1934); u. Tuzson, Ber. Ber. **67**, 170 (1934).
Zenghelis, C. R. **171**, 167 (1920); Jour. Chem. Soc. **39**, 596 (1920).
P. Zscheile, jr., Jour. Amer. Chem. Soc. **54**, 973 (1932).
Yajnik und Tzernana, Jour. chim. phys. **28**, 517 (1931).
I. Yoe und Wingard, Jour. chem. phys. **1**, 886 (1933).

2. Hydrierung der ketonartigen Verbindungen.

Die Verbindungen, die die CO-Gruppe enthalten, besitzen die Eigenschaft, im Licht anderen organischen Körpern den Wasserstoff zu entziehen (sie zu dehydrieren) und ihn an diese CO-Gruppe anzulagern.

$$—CO + H \longrightarrow —C—(OH)—.$$

Die Doppelbindung wird somit aufgehoben und eine Bindung frei gemacht. Dadurch wird der Verbindung die Möglichkeit gegeben, sich entweder zu kondensieren oder andere Moleküle anzugliedern. Mitunter können auch verschiedene kompliziertere Nebenreaktionen eintreten.

Chinon nimmt zwei Wasserstoffatome auf und geht in Hydrochinon über $C_6H_4O_2 + 2H \longrightarrow C_6H_4(OH)$. Die Ketone geben meist Pinakone:

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ 2CO \\ | \\ R_2 \end{array} + C_2H_6O \longrightarrow OH—\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C \\ | \\ R_2 \end{array}——\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C \\ | \\ R_2 \end{array}—OH + C_2H_4O.$$

Die Photohydrolyse dieser Verbindungen beginnt an der Stelle, an

der die CO-Gruppe sich befindet. Liegt eine Ringstruktur vor, so wird sie an dieser Stelle gesprengt, und wir erhalten eine Verbindung mit offener Kette, meist eine Säure mit derselben Zahl C-Atome. Eine Sprengung des Ringes kann auch ohne Hydrolyse erfolgen; dann erhält man auch Verbindungen mit offener Kette, aber von anderer Struktur. Wie man sieht, ist die Primärreaktion einfach, aber in der Praxis werden die Reaktionen meist von komplizierten Nebenreaktionen begleitet, ja zuweilen überdeckt, was die Untersuchung erschwert. Es bilden sich meist harz- und gummiähnliche Produkte von unbekannter Zusammensetzung.

Chinon.

Wie schon erwähnt, hat Chinon die Tendenz, Wasserstoff anzugliedern und in Hydrochinon überzugehen. Dieser Wasserstoff muß einer anderen Verbindung entzogen werden.

Methylalkohol wird dabei in Formaldehyd verwandelt (H. Gibbs)

$$C_6H_4O_2 + CH_3OH \longrightarrow C_6H_4(OH)_2 + CH{\lesssim}^{O}_{H} .$$

Äthylalkohol wird in Aldehyd übergeführt (C.-S.)[1]:

$$C_6H_4O_2 + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_4(OH)_2 + C_2H_4O;$$

außerdem bildet sich noch eine schwarze Masse von unbekannter Zusammensetzung.

Es bildet sich noch Benzohydrochinon (Standke und Klinger). Diese Reaktion war die erste Kernphotosynthese (1891):

$$CO\langle{}^{CH\,:\,CH}_{CH\,:\,CH}\rangle CO + C_2H_6O \longrightarrow (OH)C\langle{}^{CH\,:\,CH}_{CH\,:\,CH}\rangle C(OH) + C_2H_4O .$$

Isopropylalkohol ergibt Azeton (C.-S). Die beiden letzten Reaktionen wurden von Berthoud und Porret im Hg-Lichte kinetisch untersucht. Die sich bildenden Produkte, wie Chinhydron, ein Dimer von Chinon usw. wirken als innere Lichtfilter störend auf den Reaktionsverlauf.

Äther bildet schwarze Nadeln einer Additionsverbindung, die Chinhydron genannt wird, und deren Zusammensetzung die folgende ist: $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4O_2$ (C.-S.).

Mit Aldehyden erhält man Azetohydrochinon (Klinger und Kolvenbach, 1898), z. B. mit Azetaldehyd ⟶ Azetohydrochinon:

$$CO\langle{}^{CH\,:\,CH}_{CH\,:\,CH}\rangle CO + CH_3C{\lesssim}^{O}_{H} \longrightarrow CH_3COC_6H_3(OH)_2 .$$

Mit Isovaleraldehyd $(CH_3) = CH \cdot CH_2 \cdot COH$ erhält man $C_4H_4COC_6H_6(OH)_2$ (Isovalerohydrochinon).

---

[1]) C.-S. bedeutet hier und im Folgenden: Ciamician und Silber.

Benzaldehyd gibt p-Dioxybenzophenon und andere Produkte unbekannter Zusammensetzung (Klinger, C.-S.).

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5C{\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}} \longrightarrow C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$$

In diesem Falle finden gleichzeitig zwei Reaktionen statt, und zwar primär eine Hydroreaktion; gleichzeitig wird dadurch die Möglichkeit zur Bildung der Additionsverbindung gegeben. Zur Erklärung mag das folgende Schema dienen:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\diagdown\!\diagdown}}{CH} \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$$

Glyzerin verbindet sich zu schwarzen Massen von unbekannter Zusammensetzung (C.-S.).

Glykose ergibt Glykoson.

$$C_6H_4O_2 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_6H_4(OH)_2 + CH_2(OH)[CH(OH)]_3COC{\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}}$$

Thymochinon

bildet mit Alkohol Aldehyd und Thymohydrochinon:

$$C_6H_2O_2(CH)_3(C_3H_7) + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_2(CH)_3(OH)_2(C_3H_7) + C_2H_4O.$$

Anthrachinon.

Das Anthrachinon wirkt auf verschiedene organische Körper im Licht sehr leicht dehydrierend, indem es in Anthrahydrochinon übergeht:

CO / CO (Anthrachinon-Ringformel) $+ H_2 \longrightarrow$ COH / COH (Anthrahydrochinon-Ringformel)

Da das Anthrahydrochinon in Gegenwart von O_2 sich sehr leicht wieder zu Anthrachinon oxydiert, so kann die Verbindung als guter Übertragungskatalysator dienen.

Phenanthrenchinon.

Phenanthrenchinon, das orange gefärbt ist, besitzt die Tendenz, die anderen organischen Körper zu dehydrieren und in Phenanthrenhydrochinon überzugehen. Die Primärreaktion ist folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C=O \\ | \qquad\;\; | \\ C_6H_4-C=O \end{array} + 2\,H \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4-C-OH \\ | \\ C_6H_4-C-OH \end{array}$$

Parallel mit diesem Prozesse kann auch eine Reihe anderer Vorgänge stattfinden. Mitunter bilden sich Additions-Verbindungen; meist erhält man Körper von unbekannter Zusammensetzung.

Mit Alkohol z. B. gibt es Azetaldehyd (C.-S.):

$$\begin{array}{l} C_6H_4CO \\ | \quad\;\; | \\ C_6H_4CO \end{array} + C_2H_6O \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4—COH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4—COH \end{array} + C_2H_4O.$$

Azetaldehyd gibt Monoazetylphenanthrenhydrochinon.

Hier haben wir eine Kombination zweier Prozesse; es wird Wasserstoff und das Azetyl addiert. Wirksam ist das blaue Licht (Klinger):

$$\begin{array}{l} C_6H_4—CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4—CO \end{array} + CH_3C\begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4—COCOCH_3 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4—COH \end{array}.$$

Isovaleraldehyd gibt auch ein Monoester (Klinger):

$$\begin{array}{l} C_6H_4—CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4—CO \end{array} + C_4H_9C\begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4—COCOC_4H_9 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4—COH \end{array}.$$

Phenanthrenchinon mit Salizylaldehyd in Benzollösung gibt (Monosalizylphenanthrenhydrochinon):

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C—OH \\ | \qquad\quad \| \qquad\qquad \nearrow O \\ C_6H_4—C—O—C—C_6H_4OH. \end{array}$$

Mit Zimtaldehyd und Anisaldehyd ergeben sich analoge Verbindungen. Die Reaktionen sind sehr heftig und erfolgen im Sonnenlicht.

Mit Chloral ergibt sich ein chlorfreier Körper. Mit Furfurol reagiert es sehr träge (Klinger).

Benzaldehyd wirkt ebenso (Klinger):

$$\begin{array}{l} C_6H_4—CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4—CO \end{array} + C_6H_5C\begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4—COCOC_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4—COH \end{array}$$

Ähnlich reagieren auch Anisaldehyd, Furfurol und andere Aldehyde unter Bildung von Monoestern (Klinger) (s. u.).

d-Mannit ergibt d-Mannose; besser geht die Reaktion mit Benzochinon (C.-S.).

$$\begin{array}{l} C_6H_4—CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4—CO \end{array} + C_6H_8(OH)_6 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4COH \\ | \qquad \| \\ C_6H_4COH \end{array} + C_6H_6(OH)_6$$

Benzolkohlenwasserstoffe $C_6H_{6-n}R_n$ reagieren ähnlich unter Bildung von Aralkyläthern oder Azetylverbindungen. o- und p-Stellung der Alkyle begünstigt die Addition, die m-Stellung kann auch eine Reduktion herbeiführen (A. Benrath und A. v. Meyer). Ein Beispiel mit Xylol:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ |\qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}CO \end{array} + C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO\text{—}CH_2C_6H_5CH_3 \\ | \\ C_6H_4\text{—}COH \end{array}$$

Flavine.

Die Flavine besitzen eine besondere biologische Bedeutung, weil sie das Wachstumvitamin B ersetzen können (Beschr. d. Eigenschaften s. Wagner-Jauregg). Sie sind auch alle lichtempfindlich, wobei der Reaktionscharakter in neutraler und in alkalischer Lösung verschieden ist. Näher untersucht wurde die photochemische Umsetzung an Oxy-äthyl-iso-alloxazin (I) und 2′, 3′-Dioxy-propyl-iso-alloxazin (II):

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ | \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \text{(Ringsystem)}\ \begin{array}{l} CO \\ NH \end{array} \\ \text{CO} \quad \text{N} \end{array} \qquad \text{und} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} CH_2CHOH\ CH_2OH \\ | \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \text{(Ringsystem)}\ \begin{array}{l} CO \\ NH \end{array} \\ \text{N} \quad \text{CO} \end{array}$$

Die Versuche wurden in Abwesenheit von Sauerstoff ausgeführt. Es erfolgt eine Hydrierung. In alkalischer Lösung erhält man Alloxazin.

Ähnliche Versuche wurden auch mit Lactoflavin ausgeführt. Praktisch heißt das, daß bei langer Bestrahlung die vitaminartige Wirksamkeit dieser Körper verlorengeht (Karrer, Köbner, Salomon, Zehenter).

Azeton

reagiert mit Methylalkohol auf verschiedene Weise. Es bilden sich folgende Reaktionsprodukte (C.-S., 1910, 1911):

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + CH_3OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OH)\text{—}CH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(Isobutylenglykol).

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,CH_3OH \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HC(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

(Isopropylalkohol und Äthylenglykol).

Mit Äthylalkohol erhält man auf ähnliche Weise folgende Produkte (C.-S., 1911): Trimethyläthylenglykol (Additionsprodukt),

Isopropylalkohol und Dimethyläthylenglykol (als Produkt der Einwirkung des Alkohols auf Azetaldehyd).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH)CH\begin{smallmatrix} OH \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad CH_3CH(OH)\text{—}CH(OH)CH_3.$$

Mit Isopropylalkohol erhält man Pinakon:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ (OH)C & \text{———} & C(OH) \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix}$$

(C.-S., 1910, 1911).

Mit Blausäure erfolgt die Umsetzung in viel komplizierterer Weise, wobei folgende Produkte sich bilden (Wiech, C.-S., 1906):

$$nCH_3COCH_3 + mHCN \longrightarrow NH_3 + (NH_4)_2C_2O_4 +$$

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}NH \\ | \qquad\qquad \\ CO\text{—}NH \end{matrix}\!\!>\!CO \quad \text{(Azetonylharnstoff)}$$

$$+ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix} \quad (\alpha\text{-Aminobuttersäure})$$

$$+ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ CONH_2 \end{matrix} \quad (\alpha\text{-Oxyisobutyramid})$$

sowie Leimsubstanzen und ein kohliger Niederschlag.

Im Dunkeln bildet sich Azetonzyanhydrin $(CH_3)_2C(OH)CN$. In wäßriger Lösung geht die Reaktion folgendermaßen von statten:

$$CH_3COCH_3 + 2\,HCN + H_2O = H_2 + \begin{matrix} CH_3\;CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ C \quad NH \\ | \qquad\quad \\ CO\text{—}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$$

(Azetonylharnstoff).

Azeton gibt mit Amylen polymere Produkte, mit Essigsäure und Buttersäure unbekannte Produkte (Paternò, 1914).

Mit Benzylalkohol erhält man beide Hydrobenzoine (C.-S., 1910) auf Kosten des Azetons.

Mit Äther erhält man Isopropylalkohol und noch unbekannte Additionsprodukte (C.-S., 1911), vermutlich

$$(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)O(C_2H_5).$$

Mit Chinaldin erhält man ein Kondensationsprodukt (2 Mol. Chinaldin und 1 Mol. Azeton $-H_2O$), eine zweisäurige Base (C.-S., (1911).

Methyläthylketon

verändert sich im Licht, wobei sich sekundärer Butylalkohol und ein Diketon bilden (C.-S., 1905, 1910, 1914).

$$3\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_3\end{array} + \begin{array}{ccc}CH_3 & & CH_3\\ | & & |\\ CH & - & CH\\ | & & |\\ CO & & CO\\ | & & |\\ CH_3 & & CH_3\end{array}$$

Mit Blausäure erleidet das Keton kompliziertere Umsetzungen, indem sich NH_3, Ammoniumoxalat $(NH_4)_2C_2O_4$, Oxamid $NH_2COCONH_2$, das Amid der α-Methyl-α-oxybuttersäure $C_3H_5(CH_3)(OH)CONH_2$ und Homologe des Azetonylharnstoffs

$$\begin{array}{l}(C_2H_5)(CH_3)C{-}{-}NH\diagdown\\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; CO\\ \qquad\qquad\quad CO{-}NH\diagup\end{array}$$

bilden (C.-S., 1905, 1914).

Azetophenon

bildet mit Alkohol Aldehyd und die entsprechende Pinakonverbindung (C.-S., 1901, 1914), ein optisches Isomer und Harz:

$$2\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C_6H_5\end{array} + C_2H_6O \longrightarrow \begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ (OH)- & C & {-}{-} & C & -(OH)\\ & | & & | & \\ & C_6H_5 & & C_6H_5 & \end{array} + C_2H_4O.$$

Mit Isopropylalkohol erhält man wieder Azetophenonpinakon und Azeton (C.-S., 1901, 1914):

$$2\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C_6H_5\end{array} + \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH(OH)\\ |\\ CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ OH- & C & {-}{-} & C & -OH\\ & | & & | & \\ & C_6H_5 & & C_6H_5 & \end{array} + \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{array}$$

Mit Ammoniak erhält man wieder dasselbe Pinakon, nämlich Azetophenonpinakon $C_{18}H_{18}N_2$ (Paternò und Maselli).

Mit Benzaldehyd erhält man ein Polymer von ihm (Paternò).

Mit Äther erhält man Additionsprodukte (C.-S., 1911), mitunter eins von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$.

Mit Benzylalkohol erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}$ (wahrscheinlich α,β-Diphenylpropan) und eine andere $C_{15}H_{16}O_2$ (wahrscheinlich α,β-Diphenylpropanglykol) (Paternò, 1914). Dagegen fanden C.-S. (1903, 1910, 1914), daß sich folgende Produkte bilden: Azetophenonpinakon, Dibenzoylhydrobenzoin und ein Monobenzoylderivat des Diphenylmethyläthylenglykols

$$\begin{array}{cc} CH_3C(OH) & \cdot\ CHOCOC_6H_5 \\ | & | \\ C_6H_5 & C_6H_5 \end{array}$$

Mit alkoholischer NH_3-Lösung erhält man eine alkaloidartige Substanz $C_{18}H_{22}N_2$, mit methylalkoholischer Lösung ölige Produkte und basisch reagierende Körper (Maselli, 1912; Paternò, 1914).

Mit Chinaldin erhält man Stoffe von unbekannter Zusammensetzung (Paternò, 1914).

Äthylphenylketon.

Mit Alkohol erhält man Pinakon und Azetaldehyd:

$$2\,\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_6O \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_2H_5 & & C_2H_5 \\ | & & | \\ (OH)C & - & C(OH) \\ | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array} + C_2H_4O\,.$$

Mit Isopropylalkohol erhält man Azeton und dasselbe Pinakon.

$$2\,\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + CH_3CH(OH)CH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + \begin{array}{cc} C_2H_5 & C_2H_5 \\ | & | \\ (OH)C & C(OH) \\ | & | \\ C_6H_5 & C_6H_5 \end{array}$$

Alloxan.

Alloxan bildet mit Alkohol: Alloxantin und Aldehyd

$$2\,\begin{array}{c} CO \\ NH \diagup \quad \diagdown NH \\ | \qquad\quad | \\ CO \diagdown \quad \diagup CO \\ CO \end{array} + C_2H_6O \longrightarrow$$

$$CO\begin{array}{l} \diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup \end{array}C(OH)-(OH)C\begin{array}{l} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{array}CO + C_2H_4O\,.$$

Benzophenon.

Mit Benzilamin gibt Benzophenon primär Triphenylaminäthylalkohol und noch andere Produkte. Diese Produkte unterliegen noch weiteren Veränderungen (Paternò, L. Monti).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} \longrightarrow (OH)\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ NH_2 \end{array}.$$

Mit Äthylsuccinimid gibt es in erster Linie ein Kondensationsprodukt und noch andere Produkte von unbekannter Zusammensetzung (Paternò).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_5N\!\!\begin{array}{l} \diagup CO-CH_2 \\ \qquad\quad\; | \\ \diagdown CO-CH_2 \end{array} \longrightarrow (OH)\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHN \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup CO-CH_2 \\ \qquad\quad\; | \\ \diagdown CO-CH_2 \end{array}.$$

Mit Buttersäure gibt es ein Pinakon und Propylbutyrat (Paternò).

$$2\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2\,CH_3(CH_2)_2COOH \longrightarrow (OH)\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C(OH) \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$+ \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-COO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3-CH_2-CH_2-COO \end{array}$$

$$\downarrow$$

$$CO_2 + \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-CO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O. \\ CH_3-CH_2CH_2\diagup \end{array}$$

Den Mechanismus der Reaktion zwischen Benzophenon und Alkohol hat Visser untersucht.

Mit Ameisensäure und Benzol reagiert Benzophenon nicht. Mit Anilin gibt es Produkte von unbekannter Zusammensetzung.

Benzophenon gibt mit verschiedenen Alkoholen das Benzopinakon und Aldehyde bzw. Ketone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + R-CH_2OH \longrightarrow (OH)\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C(OH) \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + R-C\!\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{array}$$

(C.-S.). Mit **Benzylalkohol** bildet sich außerdem noch eine Additionsverbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_{21}$, deren Struktur die folgende sein soll:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C(OH)-CH\!<\! \begin{matrix} OH \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{(Triphenyläthylenglykol).}$$

Der entstehende Benzaldehyd polymerisiert sich teilweise zu Harz; der andere Teil reagiert mit Benzylalkohol und bildet Hydrobenzoine (C.-S., 1914, Paternò).

Mit **Benzaldehyd** reagiert Benzophenon ebenfalls und gibt einen Körper von folgender Zusammensetzung:

$2\,C_7H_6O + C_6H_5COC_6H_5 \longrightarrow C_{27}H_{22}O_3$ (Additionsprodukt). (C.-S., 1903, 1911, 1915, Paternò).

Den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion haben Böeseken, W. Cohen, S. Langedijk (Dissert. Delft, 1926), Berthoud und besonders erfolgreich Bäckström untersucht.

Mit **Zymol** erhält man wieder Benzopinakon und noch ein Produkt, das nach C.-S. Bizymyl sein soll (1910, 1915).

$$2\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_4(CH_3)C_3H_7 \longrightarrow (OH)-\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}-\!\!-\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}-(OH) + C_{10}H_{12}.$$

Mit **Phenolphenylat** erhält man auch ein Pinakon (Paternò, 1914).

$$\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ | \\ CH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}-\!\!-\!\!-\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C(OH). \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Mit **Anilin** erhält man unbekannte Produkte (Paternò, 1914).

Mit **Oktan** und **Dekan** und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen erhält man Benzopinakon und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Paternò mit Chieffi und Traetta-Mosca). Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe gehen meist in Harze über. Ähnlich reagieren auch Äther und Ester. Die Homologen des Benzols ergeben meist komplizierte Additionsprodukte.

Mit **Äther** erhält man Benzopinakon, Azetaldehyd und ein Additionsprodukt (C.-S., 1901, 1911) von der Formel $C_{17}H_{20}O_2$ sowie Harz.

Mit **Dihydrokollidindikarbonsäureäthylester** erhält man Benzopinakon und das Chlorhydrat des Kollidindikarbonsäureesters (C.-S., 1911). Mit **Toluol** erhält man Dibenzyl (C.-S., 1910).

Mit Benzylazetat gibt es ein Azetylprodukt des Triphenylglykols $(OH)C(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)(OC_2H_3O)$ (Paternò und Forli-Forti).

Benzil

gibt mit Alkohol rotes Benzilbenzoin und Aldehyd (Klinger, C.-S.):

$$2\,C_6H_5COCOC_6H_5 + C_2H_6O \longrightarrow C_6H_5COCOC_6H_5\;\; C_6H_5COCH(OH)C_6H_5 + C_2H_4O.$$

Mit Paraldehyd erhält man Benzilbenzoin $C_6H_5COCOC_6H_5 \cdot C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$, Benzoin $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ und Desoxybenzoin $C_6H_5CH_2COC_6H_5$.

Mit Aldehyd erhält man Benzilbenzoin (A. Benrath).

Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man komplizierte Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung (Paternò, 1914).

Benzoylazeton

gibt mit Ammoniak in alkoholischer Lösung Benzoylazetonimid:

$$C_6H_5COCH_2COCH_3 + NH_3 \longrightarrow C_6H_5COCH_2C(NH)CH_3 + H_2O$$

(Paternò, 1914).

Desoxybenzoin

gibt mit Alkohol Benzoesäure und Desoxybenzoinpinakon:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_6O \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ (OH)C & — & C(OH) \\ | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array} + C_6H_5COOH.$$

Ähnlich reagiert es mit Toluol; es bilden sich dabei noch Gummimassen (Paternò).

Benzoin

mit Alkohol gibt Aldehyd, Hydrobenzoin und viel Harz (C.-S).

$$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5 + C_2H_6O \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5 + C_2H_4O \text{ und Harz.}$$

3. Aldehyde.

Benzaldehyd

mit Alkohol gibt Hydrobenzoin nebst Isohydrobenzoin, Aldehyd und viel Harz (C.-S.).:

$$C_6H_5COH + C_2H_6O \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5 + C_2H_4O \text{ und Harz.}$$

Mit Benzylalkohol erhält man wieder die beiden Hydrobenzoine und viel Harz:

$$C_6H_5COH + C_6H_5CH_2OH \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5 \text{ u. Harz.}$$

Mit Nitrobenzol erhält man eine Reihe von Produkten; den Reaktionsverlauf können wir uns auf folgende Weise vorstellen:

$$C_6H_5 \cdot COH + C_6H_5NO_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5N(COC_6H_5)OCOC_6H_5$$

(Dibenzoylphenylhydroxylamin).

Weiter bilden sich:

Dibenzoyl-p-amidophenol $C_6H_4\begin{cases} OCOC_6H_5 \\ NHCO(C_6H_5) \end{cases}$,

Benzoylphenylhydroxylamin $C_6H_5N\begin{cases} OH & (1) \\ COOC_6H_5 & (4) \end{cases}$,

Benzoyl-o-amidophenol $C_6H_4\begin{cases} OH & (1) \\ NHCOC_6H_5 & (2) \end{cases}$,

Benzanilid $C_6H_5NHCOC_6H_5$, Azoxybenzol $C_6H_5N(\rightarrow O) = NC_6H_5$,

Oxyazobenzol $C_6H_5N = NC_6H_4(OH)$.

Als labiles Zwischenprodukt bildet sich vermutlich Nitrosobenzol C_6H_5NO und Benzoesäure nach der Gleichung:

$$2\, C_6H_5NO_2 + C_6H_5CH_2OH \longrightarrow C_6H_5NO + C_6H_5COOH.$$

Tatsächlich erhält man auch Benzoesäure in bestimmten Mengen. Die Kinetik aller dieser Vorgänge ist noch nicht erforscht worden.

Mit Chinolin erhält man Benzoyldihydrochinolin $C_{16}H_{13}ON$ (Benrath).

$$C_6H_5C\begin{cases} O \\ H \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH \\ N \cdots CH \end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} CH_2{-}CH_2 \\ N{=}CCOC_6H_5 \end{cases}.$$

Mit Chinaldin erhält man Phenyloxyäthylchinolin $C_{17}H_{15}ON$ (Benrath).

$$C_6H_5C\begin{cases} O \\ H \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH \\ N \cdots C(CH_3) \end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} C(OH){=}C(C_6H_5) \\ N \cdots C(C_2H_5) \end{cases}$$

oder ⟶ (Chinolinring, N) $CH_2CH(OH)C_6H_5$

Mit Zimtsäure erhält man Dibenzoyldiphenylbutan $C_{30}H_{26}O_2$ (Benrath).

$$C_6H_5C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + C_6H_5CH{=}CHCOOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2C_6H_5 \\ | \\ CHCOC_6H_5 \\ | \\ CHCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Mit Amylen C_5H_{10} erhält man Verbindungen von folgender Zusammensetzung (Paternò und Chieffi, Traetta-Mosca):

$$C_6H_5\underset{\text{—O—}}{CHCH(CH_3)C}\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_5\underset{\text{···O···}}{CH(CH_3)_2CHCH_3}.$$

Wasserfreier Benzaldehyd gibt beim Belichten Tribenzaldehyd, Benzoesäure und Hydrobenzoin (C.-S., 1909).

Reiner Benzaldehyd verwandelt sich in Gegenwart von Jod in bi-, tri- und tetrameren Benzaldehyd und andere ölige Produkte. Mitunter bildet sich auch Benzylbenzoat $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ (Mascarelli, Bosinelli). Nach C.-S. (1911) bilden sich ein Tetramer und zwei isomere Trimere.

Zimtaldehyd.

Bei langem Belichten des Zimtaldehyds erhält man ein Polymer von ihm und Zimtsäure (C.-S., 1911).

Formaldehyd.

Mit Äthylalkohol soll sich Dimethyläthylenglykol bilden (C.-S., 1911, Paternò und Perret 1914)

$$CH_3COH + CH_3CH_2(OH) \rightarrow CH_3CH(OH) \cdot CH(OH)CH_3.$$

Azetaldehydammoniak gibt mit HCN im Licht eine rötlich-braune Lösung, die beim Eindampfen eine gummiartige Masse hinterläßt (C.-S., 1905).

Mit Wasser erhält man Methylalkohol; mit Methylalkohol erhält man Ameisensäuremethylester (Benrath). Reiner Formaldehyd gibt belichtet Kondensationsprodukte, unter anderem Glykolaldehyd, teilweise erfolgt auch eine Photolyse unter Bildung von CO_2, CO, H_2 und CH_4 (Pribram und Franke).

Esterbildung.

Die organischen Säuren bilden in alkoholischen Lösungen meist die entsprechenden Ester. So verwandelt sich z. B. die Zimtsäure in äthylalkoholischer Lösung nicht in die Truxillsäure, sondern bildet

den entsprechenden Ester (C.-S., Störmer und Ladewig):

$$C_6H_5CH:CHCOOH + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5CH:CHCOOC_2H_5 + H_2O.$$

Opiansäure verhält sich ähnlich (C.—S.).

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix} COOH \\ C\!\!\overset{\displaystyle /\!\!/O}{\underset{\displaystyle \setminus H}{}} \end{matrix} + C_2H_5OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix} COC_2H_5 \\ C\!\!\overset{\displaystyle /\!\!/O}{\underset{\displaystyle \setminus H}{}} \end{matrix} + H_2O.$$

Benzoesäure C_6H_5COOH, Zimtsäure $C_6H_5CH:CHCOOH$, Transhexahydroterephthalsäure

$$\begin{matrix} HCOOH \\ H_2 \quad\quad H_2 \\ H_2 \quad\quad H_2 \\ HCOOH \end{matrix}$$

sowie Zyklopentan-1,2-dikarbonsäure $C_5H_8(COOH)_2$ bilden mit Methylalkohol in Gegenwart von geringen Mengen von HCl die entsprechenden Ester (R. Störmer und H. Ladewig).

Möglicherweise ist der Vorgang der Esterbildung in den Pflanzen in ähnlicher Weise auf die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes zurückzuführen. Anfangs bilden sich Halbester und bei weiterer längerer Belichtung die Dimethylester.

4. Verschiedene Synthesen.

O-Nitrosobenzoesäure in Paraldehyd gibt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_7O_3N$, deren Struktur noch unbekannt ist (C.-S.).

Azetaldehydammoniak mit Blausäure (HCN) gibt NH_3, Kohle, eine braune, gummiartige Masse und andere Produkte (C.-S. 1905).

Nitrobenzol mit Alkohol gibt Chinaldin $C_9H_6(CH_3)N$ (α-Methylchinolin), Anilin, andere Basen und Azetaldehyd (C.-S., 1905). Mit Toluol erhält man nach Vecchiotti und Zanetti Benzoesäure, p-Amidophenol, und als Nebenprodukte Anilin und Azoxybenzol. Im Dunkeln erfolgt keine Reaktion.

Nitrotoluol verhält sich in Alkohol ähnlich wie Nitrobenzol.

Anilin ergibt mit Alkohol nach Vecchiotti und Piccinini nach einmonatiger Belichtung p-Aminophenol, Methyl-2-azoxybenzol, Benzylazocresol 2,6 und o-Nitrosotoluol.

Paratoluolaldehyd mit Amylen reagiert auf folgende Weise:

$$C_6H_4CH_3COH + C_5H_{10} \longrightarrow C_{13}H_8O \text{ oder } C_{16}H_{18}O_2.$$

Mit Dekan bildet sich scheinbar ein Pinakon (Paternò, 1914).

Saligenin und Parabansäure geben mit NH_3 in alkoholischer Lösung unbekannte Produkte (Paternò, 1914).

Triarylmethane und auch Triarylchlormethane erleiden in Benzollösung in einer CO_2-Atmosphäre Veränderungen und bilden Hexaaryläthane (W. Schlenk und A. Herzenstein), z. B.:

$$(C_6H_4)_2CH(C_6H_5) + ClC(C_6H_4)_2(C_6H_5) \rightleftarrows (C_6H_4)_2C(C_6H_5){-}C(C_6H_5)(C_6H_4)_2 + HCl$$

Es stellen sich dabei photochemische Gleichgewichte ein. Im Licht färbt sich das System, im Dunkeln entfärbt es sich wieder.

Vanillin.

Ciamician und Silber (1901) haben die Einwirkung des Lichtes auf Vanillin in Alkohol und Puxeddu (1912) in Benzol, Toluol und anderen Lösungsmitteln untersucht. In allen Fällen bildet sich unter H_2-Abspaltung Dehydrodivanillin:

$$2\,C_6H_3(OH)(OCH_3)(C{\overset{O}{\lessdot}}H) \longrightarrow OH{-}C_6H_2(OCH_3){-}C(OH)\;\;C(OH){-}C_6H_2(OCH_3){-}OH + H_2$$

Diese Reaktion ist sehr eigenartig gegenüber dem gewöhnlichen Verhalten der Aldehyde und erfordert nähere Aufklärung.

Der Methyl- und der Äthyläther des Vanillins verhalten sich anders. Der Kern wird nicht angegriffen, während die Aldehydgruppe in Carboxyl übergeht. Es bilden sich dementsprechend Methyl- und Äthylvanillinsäure

$$C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)COOH \quad \text{und} \quad C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3)COOH$$

Vermutlich bilden sich Zwischenkörper, die aber bisher nicht isoliert werden konnten. Vanillin bildet sich seinerseits bei Belichtung von Eugenol (Genthe) oder Isoeugenol (Wood) mit Ultraviolett-Licht.

Paraphenylendiamin.

Wird Kreidepapier mit Paraphenylendiamin, das durch HNO_3 angesäuert ist, getränkt und getrocknet, so färbt es sich im Licht (Schall).

Formaldehyd und NH_3.

Formaldehyd mit Ammoniak in methylalkoholischer Lösung gibt im Sonnenlicht alkaloidartige Substanzen von der Zusammensetzung:

$$6\,HCOH - 5\,H_2O + 2\,NH_3 \rightarrow C_6H_8ON_2.$$

Es bilden sich dabei noch Trimethylamin, Hexamethylentetramin und andere niedere Amine (G. Inghilleri).

Äthylbenzol

bildet β-γ-Diphenyl-n-Butan (Paternò und Chieffi):

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH_2—CH_3 \\ + \\ C_6H_5—CH_2—CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5—CH—CH_3 \\ | \\ C_6H_5—CH—CH_3 \end{matrix} + H_2.$$

Triphenylmethylperoxyd.

Triphenylbrommethan, mit Zyklohexan gemischt, färbt sich im ultravioletten Licht schnell gelb; es bildet sich Triphenylmethylperoxyd. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt der Formel:

$$\frac{dP}{dt} = kI\,[1 - e^{-ak(Br)}],$$

wo P die Konzentration des Bromproduktes bedeutet. Vom O_2-Druck hängt die Reaktionsgeschwindigkeit wenig ab (Halford und Anderson).

Anilin.

Anilin reagiert mit Benzylchlorid im Dunkeln und im Licht der Hg-Lampe (Plisov). Mit Essigsäure oder Propionsäure liefert es entsprechende Anilide (Störmer und Robert).

α-Naphthyl-amino-Kampfer,

in $CHCl_3$ gelöst, reagiert mit diesem im Sonnenlicht unter Bildung von HCl und einem grünen Produkt von unbekannter Zusammensetzung, dessen Farbe im Dunkeln verschwindet (B. Mitra).

Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$.

Das Triphenylmethyl zersetzt sich im Licht in Benzollösung unter Bildung von Triphenylmethan und Dibiphenylendiphenyläthan. Die Reaktion verläuft stufenweise, indem sich intermediär das labile Hexaphenyläthan bildet (Schmidlin und Garcia-Banùs):

$$1.\quad (C_6H_5)_3C + C(C_6H_5)_3 \longrightarrow \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C\text{—}C(C_6H_5)_2 \\ |\quad\quad | \\ C_6H_5C_6H_5 \end{array}$$

$$2.\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \quad\quad C_6H_5 \\ \rangle C\text{—}C\langle \\ C_6H_5 \;|\quad | \; C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_5 \end{array} + 4(C_6H_5)_3C$$

$$\longrightarrow 4(C_6H_5)_3CH + \begin{array}{c} C_6H_4 \quad\quad C_6H_4 \\ |\;\rangle C\text{—}C\langle\;| \\ C_6H_4 \;|\quad | \; C_6H_4 \\ C_6H_5C_6H_5 \end{array}$$

Dixylyl

bildet sich aus p-Xylol (Meyer und Alice Hoffmann):

$$\begin{array}{c} CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3 \\ + \\ CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3 \\ | \\ CH_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3 \end{array} + H_2.$$

Dibenzyl

bildet sich aus Toluol (Ciamician und Silber):

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH_3 \\ + \\ C_6H_5CH_3 \end{array} \longrightarrow C_6H_5CH_2\text{—}CH_2C_6H_5 + H_2.$$

Oxalsäure.

Oxalsäure bildet mit Glyzerin Buttersäure und Monobuttersäureester des Glyzerins.

Pinen.

Pinen in Alkohol mit HNO_3 reagiert im ultravioletten Licht sehr lebhaft und bildet Terpinkristalle (Pougnet).

Addition von Wasser oder Alkohol.

Belichtet man die Krotonsäure in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol usw., so erfolgt eine Umlagerung in die Isoform. Wird aber die Säure in Wasser oder alkoholischen Lösungen der Einwirkung der ultravioletten Strahlen ausgesetzt, so erfolgt eine Anlagerung des Lösungsmittels, und wir erhalten demzufolge β-Oxy-, β-Methoxy- β-äthoxybuttersäure, und zwar um so weniger, je größer das Molekulargewicht des Addenden ist (R. Störmer und H. Stockmann):

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + Alk(OH) = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CHAlk \\ | \\ COOH \end{array}$$

o-Chlorzimtsäure addiert teilweise Essigsäure, Mesakonsäure und Methylalkohol (R. Störmer). Das H-Atom oder Alkylradikal nimmt die α-Stellung ein.

Literatur zu den Kapiteln 2, 3, 4.

H. Bäckström, Zeit. phys. Ch. **25**, 99 (1934).
A. Benrath und Mitarb., Jour. prakt. Chem. **73**, 383 (1906); **89**, 158 (1914); Ann. chem. **382**, 22 (1911).
A. Berthoud und Mitarb., Helv. Acta chim. **17**, 694 (1934); **16**, 592 (1933).
Böeseken und Mitarb., Rec. trav. chim. **41**, 433 (1921); **44**, 173 (1925).
Ciamician und Silber (verkürzt C.-S., von 1900 an), Ber. Ber. **34**, 1530 (1901); **35**, 1080 (1902); **36**, 4128 (1903); **36**, 1575 (1903); **38**, 1176, 1671 (1905); **40**, 2415 (1907); **41**, 1071, 1928 (1908); **42**, 1386, 1510 (1909); **43**, 945, 1340, 2665 (1910); **44**, 1280 (1911); **45**, 1540 (1912); **47**, 1806 (1914); Memmoria d. Accad. Bologna, Azione chimica de la luce, Abh. I.—VIII (1901—1912); Rendic. Accad. Lincei, Roma, Abh. I—XXIII (1901—1912); Gazz. chim. ital. **34**, II, 133 (1904); **32**, I, 241 (1901).
Cohen, Rec. Trav. chim. **39**, 243 (1920).
Genthe, DRP. 224071.
H. Gibbs, Philip. Jour. Sci. **7**, 57 (1912) Manila.
Haber und Willstätter, Ber. Ber. **64**, 354 (1931).
Halford und Anderson, Proc. Nat. Ak. Sci. USA. **19**, 759 (1934).
G. Inghilleri, Zeit. phys. Ch. **80**, 64 (1912).
P. Karrer, Köbner, Salomon u. Zehenter, Helv. chim. acta **18**, 266, 488 (1935).
H. Klinger, Ber. Ber. **19**, 1864 (1886); **24**, 1340 (1891); Lieb. Ann. Chem. **249**, 137 (1888); **382**, 211 (1911).
Klinger und Standke, Ber. Ber. **24**, 1340 (1891).
Klinger und Kolvenbach, Ber. Ber. **31**, 1214 (1898).
Mascarelli, Atti Accad. Lincei, Roma **19**, I, 383 (1910).
Mascarelli und Bosinelli, Accad. Lincei, Roma **19**, I, 562 (1910).
Meyer und Alice Hoffmann, Wien. Monatsh. **37**, 695 (1916).
B. Mitra, Jour. phys. Ch. **35**, 2371 (1931).
L. Monti, Gaz. chim. ital. **45**, 359 (1915).
E. Paternò (seit 1909 an), Gazz. chim. ital. **39**, II, 429 (1909); **45**, 389 (1915); **44**, 151, 237 (1914); II, 463 (1914).
E. Paternò und C. Maselli, Gaz. chim. ital. **42**, 65 (1912).
E. Paternò und Chieffi, Gazz. chim. ital. **39**, II, 426 (1909).
E. Paternò, Chieffi und Perret, Gazz. chim. ital. **44**, I, 151, 237 (1914).
E. Paternò, Chieffi und Fazi, Gazz. chim. ital. **44**, II, 99 (1914).
E. Paternò, Chieffi und Traetta-Mosca, Atti Accad. Lincei, Roma **18**, I. 109 (1909); Gazz. chim. ital. **39**, I, 237, 341, 449 (1909).

E. Paternò und Forli-Forti, Gazz. chim. ital. **40**, II, 332 (1910).
Plisov, Gaz. chim. ital. **59**, 200 (1929).
Pougnet, Chem.-Ztg. **124**, 116 (1911).
R. Pribram und Franke, Wien. Ak. (1912).
E. Puxeddu, Acc. Linc. **20**, 717 (1911).
H. Sandquist, Ark. f. kem. **17**, 14 (1918).
K. Schall, Chem. Ztg. 267 (1910).
W. Schlenk und Herzenstein, Ber. Ber. **43**, 354 (1910).
I. Schmidlin und A. Garcia Banús, Ber. Ber. **45**, 1344 (1912).
R. Störmer und H. Stockmann, Ber. Ber. **47**, 1786 (1914).
R. Störmer, Ber. Ber. **44**, 658, 662 (1911).
R. Störmer und H. Ladewig, Ber. Ber. **47**, 1803 (1914).
R. Störmer und Robert, Ber. Ber. **55**, 1030 (1922).
Vecchiotti und Piccini, Gaz. chim. ital. **63**, 112 (1933).
Vecchiotti und Zanetti, ebd. **61**, 798 (1931).
Visser, Rec. Trav. chim. **47**, 1037 (1928).
Th. Wagner-Jauregg, Fortsch. physiol. Ch. (1929—34), Ber. S. 101.
Wood, Chem. and met. Eng. **28**, 399 (1923).

5. Indigo und der Purpurschneckenfarbstoff der Alten.

Engler und Dorant machten die interessante Beobachtung, daß o-Nitrobenzylidenazetophenon in ätherischer Lösung eine derartige Umwandlung erleidet, daß dabei Indigoblau und Benzoesäure entstehen. Das Reaktionsschema ist das folgende:

$$2\,C_6H_4NO_2CH:CHCOC_6H_5 = 2\,C_6H_5COOH +$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \text{ (Indigoblau).}$$

Somit sind wir im Besitz einer Methode, Indigo auf photochemischem Wege herzustellen. Ohne Zweifel werden noch andere Wege zur Photosynthese des Indigos aufgefunden werden, und es ist nicht ausgeschlossen, daß manche von ihnen sich als viel billiger und praktischer als die bisherigen erweisen. Nach Neuberg und Schwenk soll sich bei Belichtung von Indican in Gegenwart von $Fe^{\cdots}$-, $UO_2^{\cdot\cdot}$-, $Mn^{\cdot\cdot}$-, $Ce^{\cdot\cdot}$-Salzen, Kaliumarsenat, 2,7-anthrachinondisulfosaures Na, 9,10-dichloranthrazen-2,7-disulfosaures Na als Katalysatoren ebenfalls Indigo bilden. R. Majima und M. Kotake haben Indigo aus Indol hergestellt, indem sie die Mg-Jodid-Verbindung erst mit Chlorkohlensäureäthylester, dann mit Brom bearbeiteten.

Es ist hier am Platze, auch dem Purpurfarbstoff der Alten, von dem etwa 13 Schattierungen bekannt waren, einige Worte zu widmen. Die ersten Angaben, daß es des Lichtes bedürfe, um den grauen Schneckensaft in den Farbstoff zu verwandeln, rühren von Aristoteles, dann von Julius Pollux (2. Jahrh. n. Chr.) und Philostratos (3. Jahrh. n. Chr.) her; im Buche »Jonia« der Eudoxia Makrembolitissa, der Frau des griechischen Kaisers Konstantin des X.

(Ende 10. Jahrh.), das nach Dedekind von dem Griechen Konstantin Palaeokappa geschrieben ist, wird darüber ebenfalls ausführlich berichtet.

Die alten Phönizier benutzten zwei Arten von Schnecken: Janthina, die eine unbeständige scharlachrote Farbe, und Purpuro, die den beständigen Schwarzpurpurfarbton gab. Den kostbarsten tyrischen Purpur erhielt man durch weitere Bearbeitung des Purpurofarbstoffs mit dem Scharlachfarbstoff.

Die ersten wissenschaftlichen Versuche rühren von William Cole aus Mineherd her (1685). Dieser Forscher hat den Saft der Schaltiere von Somersetshire in Sudwells (Buccinum) auf Leinewand oder Seide gestrichen und in die Sonne gelegt. Die Leinewand färbte sich anfangs dunkelgrün, dann hellpurpurn und endlich dunkelpurpurn. Dabei macht sich ein Knoblauchgeruch bemerkbar. Ähnliches berichtet auch Réaumur (1711). Duhamel du Monceau teilt dasselbe über den Saft der Conchilien aus der Provence mit. Dabei fand er, daß das blaue Licht am wirksamsten und das gelbe und rote fast unwirksam sind (1736).

Schunk (1879) beschreibt einen Versuch über die färbende Sekretion der Weichtiere (Purpura lapillus), die ursprünglich blaßgelb aussieht und im Lichte purpurn wird. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen der Sekretion färben sich auch purpurn, und daraus kann man dann den Farbstoff isolieren. Sauerstoff ist hierbei ohne Belang. Schunk stellte auch das Auftreten des Knoblauchgeruches fest. Den Farbstoff nannte er »Punicin«.

Ähnliches wurde auch von Augustin Lettelier (1890) an den Muscheln und der Purpura lapillus von der britischen Küste sowie von H. de Lacaze-Duthiers an Purpurschnecken aus Machon (Baleareninsel Minorka) beobachtet (vgl. auch Dedekind). Die Fischer benutzten seit den phönizischen Zeiten den Saft von Murex trunculus zum Zeichnen der Wäsche.

Friedländer hat, von 1905 angefangen, die Zusammensetzung des Farbstoffes bestimmt. Aus 1000 Schnecken Murex brandaris (von Plinius Purpurea genannt) hat er nur 1,4 g des Farbstoffes isoliert. Dieser wurde aus heißem Benzoesäureäthylester und dann aus Chinolin auskristallisiert; er bestand aus gut ausgebildeten, flimmernden kupferähnlichen Kriställchen, deren Zusammensetzung gleich $C_{16}H_8N_2O_2Br_2$ gefunden wurde. Bei näherer Untersuchung hat sich ergeben, daß dieser Farbstoff nichts anderes als 6,6-Dibromindigo ist. Eder hat (1909) gefunden, daß die Spektren der künstlichen Dibromindigosorten identisch mit dem Spektrum des Naturindigos sind. Seine Struktur ist folgende:

CO CO

Br Br

NH NH

Die Tetrahalogenderivate des Dehydroindigos sind auch lichtempfindlich. Ein mit dem Bisulfid des Dehydroindigos imprägniertes Papier gibt Lichtbilder, deren Substanz aus Tetrachlor und eventuell Tetrabromindigo besteht (Kolb). Friedländer hat weiter gezeigt, daß alle Purpurschnecken 6,6-Dibromindigo ergeben.

W. Cole, »Observations on the purple fish«, Phil. Trans. **15**, 1278 (1685).
A. Dedekind, Beitrag zur Purpurkunst (1898, 1906, 1908) Berlin; Arch. de zool. exp. Paris (1899).
Duhamel du Monceau, Hist. Ac. Sci. 49 (1736).
Eder, Geschichte der Photographie (1932).
Engler und Dorant, Ber. Ber. **28**, 2497 (1895).
P. Friedländer, Ber. Ber. **42**, 765 (1909); Wien. Ak. 7. Juni (1907).
Kolb, Bull. Soc. Fran. 187 (1911).
H. de Lacaze-Duthiers, »Mémoire sur la purpre«, Ann. Sci. (1859).
A. Lettelier, Eders Jahrb. 279 (1890).
R. Majima und M. Kotake, Ber. Ber. **63**, 2237 (1930).
Neuberg und Schwenk, Bioch. Zeit. **67**, 59, 63 (1914); **71**, 219 (1915).
Réaumur, Hist. Ak. (1711).
Schunk, Chem. News, **39**, 85 (1879); Phot. Mitt. **16**, 101 (1879).

IV. Photolyse.

Einleitung.

In dieses Kapitel gehören eigentlich nur die Vorgänge, bei denen eine Molekelspaltung oder, richtiger gesagt, eine »Molekelsprengung« der »reinen« Stoffe erfolgt. Die Spaltung wird durch das von der Molekel absorbierte Licht bewirkt. Hier sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Entweder kann das aktivierte Molekül, ähnlich wie es beim radioaktiven Zerfall ist, von selbst in kleinere Bestandteile zerfallen (s. S. 478), oder es muß mit anderen aktivierten oder nicht aktivierten Molekeln vorher einen Zusammenstoß erleiden; ihr Charakter hängt von der Molekelstruktur ab. Aufgabe der weiteren Forschung ist die Entdeckung der hier vorhandenen Gesetzmäßigkeiten und die Feststellung der photochemisch aktiven Gruppen oder Radikale und ihrer Streifen der photochemischen Absorption.

Eng an diese Reaktionsklasse schließt sich die Hydrolyse an. In den meisten Fällen dürften hier dieselben aktiven Komponenten wirksam sein, und das Primärstadium des Molekelzerfalls wird auch dasselbe sein. Das vorhandene Wasser nimmt in statu nascendi an der

Reaktion teil und führt zu anderen Endprodukten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß mitunter auch die Wassermolekel als selbständige aktive Komponente auftritt; dann ändert sich der photochemische Charakter des Prozesses. Das vorhandene Versuchsmaterial ist so dürftig, daß nur zahlreiche weitere systematische Versuche Aufschluß über die aufgeworfenen Fragen geben können.

In gewisser Beziehung gehören hierher auch die photochemischen Oxydationen. Bei der Oxydation durch Sauerstoff kann das Primärstadium dasselbe sein wie bei der Photolyse oder Hydrolyse; die Zerfallsprodukte werden in statu nascendi weiter oxydiert. Dieser Zusammenhang tritt bei der Oxydation der organischen Säuren deutlich hervor.

Der Sauerstoff kann in vielen Fällen als selbständige photochemisch aktive Komponente auftreten und den Reaktionsverlauf in andere Bahnen lenken. Nimmt man als photochemischen Oxydator einen anderen Körper, z. B. Chromsäuresalz, so wird dieser der regulierende Faktor, und der Reaktionsverlauf kann sich von dem der reinen Photolyse oder Hydrolyse wesentlich unterscheiden. Verschiedene einwirkende Wellenlängen erregen auch verschiedene Radikale oder Gruppen; dementsprechend wird sich auch die Molekel verschieden spalten.

Wir haben bereits oben (S. 390) die theoretischen Grundlagen der Photolyse besprochen. Hier soll nur nochmals darauf hingewiesen werden, daß nur photochemisch ungesättigte Verbindungen einer Photolyse unterworfen sind. Die meisten organischen Verbindungen sind Kohlenwasserstoffe, die diese ungesättigte Gruppe CO enthalten. Die herrschenden Verhältnisse lassen sich durch folgende Tabelle wiedergeben:

Tabelle 96.

Säuren	$RCOOH$	$\longrightarrow$	$RH + CO_2$
Aldehyde	$RCOH$	$\longrightarrow$	$RH + CO$
Alkohole	RCH_2OH	$\longrightarrow$	$RH + CO + H_2$
Ketone	$RCOR_2$	$\longrightarrow$	$R_1R_2 + CO.$

Hier können wir auch die Diazoverbindungen einreihen:

$$\text{Diazoverb. } R_1N = NR_2 \longrightarrow R_1R_2 + N_2.$$

Bei der Molekelsprengung werden für kurze Zeit die Restradikale, wie CH_3, C_2H_5, H-Atome usw. frei und existenzfähig. Sie können sich untereinander (z. B. zu H_2, C_2H_6, C_4H_{10} oder zu $CH_3 + H = CH_4$, $C_2H_5 + H = C_2H_6$ usw.) oder mit dem Molekelrest vereinigen. Je nach Temperatur, Konzentrationsverhältnissen, aktivierender und desaktivierender Wirkung verschiedener Verunreinigungen oder des Mediums selbst, treten bestimmte Vereinigungen vorherrschend

auf (Norrish). Das Entstehen freier Radikale CH_3, C_2H_5 mit Lebensdauer von etwa 10^{-3} Sek. bei der Photolyse von Azeton, Methyläthylketon, Diäthylketon bei Verwendung von Spiegeln aus Sb, Pb, Te wurde von Pearson nachgewiesen. A. Terenin und Prileshajeva haben dasselbe bei Photolyse von $Hg(CH_3)_2$, $Pb(C_2H_5)_4$ und Azeton festgestellt.

Die gesättigten Verbindungen der Paraffinreihe, wie Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan usw. müßten nach unserer Auffassung in ganz reinem Zustand photochemisch inaktiv sein. Es sind aber Anzeichen dafür vorhanden, daß die Verbindungen dieser Klasse doch Veränderungen erleiden (Kemula, Mrazek, Reinicke, Tolloczko). Es wird nachzuprüfen sein, ob irgendwelche Verunreinigungen, wie H_2O, O_2, Fe, Cu, $UO_2^{\cdot\cdot}$ usw. eine katalytische Wirkung hervorgebracht haben. Es ist z. B. bekannt, daß Spuren von Hg-Dampf stark sensibilisierend wirken können (S. 637). Ebenso ist unverständlich, daß gesättigte Verbindungen wie LiH und GeH_4 eine Veränderung im Licht erleiden sollen (s. S. 631). Anders steht es mit Äthylen, das ungesättigt ist; es bildet nach Mooney und Ludlam auch Azetylen.

Die Absorption bei Methan, Äthan usw. haben Leifson und Scheibe gemessen.

Kemula, Mrazek und Tolloczko, Coll. Trav. Chim. Tchech. **5**, 263 (1933).
Leifson, Astroph. Jour. **63**, 73 (1926).
Mooney und Ludlam, Far. Soc. **25**, 447 (1929).
Norrish, Far. Soc. **30**, 103 (1934); N. und M. Appleyard, J. Ch. S. 874 (1934).
Th. Pearson, Jour. Chem. Soc. 1719 (1934). Proc. Roy. Soc. **142**, 275 (1933).
Reinicke, Zeit. ang. Ch. **41**, 1144 (1928).
G. Scheibe, Z. ph. Ch. B. **12**, 387 (1931), **20**, 283 (1933), **25**, 52 (1924).
A. Terenin und N. Prileshajeva, Far. Soc. **31**, 1483 (1935); Jour. Chem. Phys. **2**, 441 (1934); Acta phys. chim. russ. **1**, 759 (1935).

Photolyse der Aldehyde, Ketone und Alkohole.

Aldehyde.

A. Franke und E. Pollitzer untersuchten die Photolyse der Aldehyde unter Einwirkung der ultravioletten Strahlen. Es hat sich dabei ergeben, daß die gesättigten Aldehyde der Fettreihe meist glatt in CO und den gesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen:

$$R \cdot COH \longrightarrow RH + CO.$$

So zerfällt z. B. Önantol (Heptanal) in Hexan und CO nach der Gleichung:

$$CH_3(CH_2)_5 \cdot COH \longrightarrow CH_3(CH_2)_4CH_3 + CO \text{ und dickflüssiges Öl.}$$

Die einfachsten Aldehyde, wie Formaldehyd und Azetaldehyd, ergeben Abweichungen von dieser einfachen Regel, da sie viel mehr verschiedene Reaktionsprodukte liefern. Es ist anzunehmen, daß das Primärstadium der Zersetzung dieser Regel folgt, aber daß

zugleich eine Reihe von Nebenreaktionen, die den Mechanismus komplizieren, entsteht, und daß der Zerfall des Moleküls nach dem Schema:

$$R \cdot COH \longrightarrow R + H + CO$$

vor sich geht.

Formaldehyd.

Formaldehyd zersetzt sich unter Bildung von CO_2, CO, H_2, CH_4 und HCOOH:

$$n\,H \cdot COH \longrightarrow CO_2 + CO + H_2 + CH_4 + HCOOH.$$

Außerdem bilden sich noch verschiedene Polymerisationsprodukte (Berthelot-Gaudechon, Bredig, Goldberger). In dem Prädissoziationsgebiete bei 275 mμ konnten Löcker und Patat keine freien H-Atome feststellen, sondern der Zerfall geht in CO + H_2 vor sich. Ähnlich verhält sich die Reaktion auch im Bandengebiet. Dagegen soll der Zerfall im Gebiete der kontinuierlichen Absorption nach dem Schema: $H_2CO = H + HCO$ vor sich gehen. Bei 366 mμ ist die Quantenausbeute gleich 60 %.

Den photochemischen Zerfall in Gegenwart von O_2 hat Patat untersucht. In wäßrigen Lösungen traten verschiedene Polymerisationen und Kondensationen auf, die durch $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze stark gefördert werden (Rousseau). Es bilden sich Glykolaldehyd: $HCHO + HCHO \rightarrow CH_2OH \cdot CHO$, Diäthylenglykol, Ameisensäure, Zuckerarten und andere Kondensationsprodukte unbekannter Zusammensetzung (Pribram, Franke, Benrath, Bäckström).

Nach Norrish und Kirkbride zerfällt CH_2O bei 110^0 und im Wellenintervall von 366 bis 254 mμ in CO und H_2. Bei 275 mμ soll die Prädissoziationsgrenze liegen und bei 250 mμ das Kontinuum beginnen. Die Absorption wurde zuerst von Henri und Schou untersucht; sie zeigt eine einfache Feinstruktur. Diese wurde auch von Dieke und Kistiakowski untersucht. Sie beginnt von 370 mμ und ruft Fluoreszenzen hervor. Die Fluoreszenz wurde von Herzberg und Franz untersucht; sie fanden eine Feinstruktur aus etwa zehn Banden zwischen 370 und 571 mμ. Von 370 mμ beginnt die Absorption, die die Fluoreszenz und die chemische Wirkung hervorruft.

Azetaldehyd.

Im Strahlungsgebiet von 300 bis 250 mμ zerfällt Azetaldehyd nach D. Berthelot und Gaudechon entsprechend der Regel vorwiegend in CH_4 und CO. Bei der primären Molekülsprengung können sich 2 CH_3 zu C_2H_6 und 2 H zu H_2 vereinigen. Unter bestimmten Versuchsbedingungen erhält man nach Schou 33% H_2, 39% CO 23% C_2H_6 und 5% CO_2. Außerdem bilden sich noch sekundär Essig-

säure, Alkohol, Paraldehyd, Metaldehyd, Harze, karamelartige Produkte, Aldolkondensationen (Franke, Pollitzer, Bowen, Watts); abweichende Ergebnisse erhielten Kirkbride und Norrish. Die Quantenausbeuten haben Ghosh und Nandy, Leermarkers, Bowen und Mitarbeiter bestimmt. Nach Leermarkers erhält man 48,5% CO bei 310° und 52,9% bei 83°, dazu Äthan mit H_2 bei 3%; das übrige fällt auf CH_4. Die Quantenausbeute beträgt 30000% bei 310° und 3% bei 25°. Diese Reaktion haben auch Sickman und Allen untersucht; Norrish hat sie theoretisch bearbeitet. Leighton und Blacet haben diffuse Absorptionsbanden von 340 bis 273 mμ, ja sogar sehr schwache noch bei 266 mμ gefunden, während Henri und Schou sie nur bei 288 mμ festgestellt hatten. Die Fluoreszenz wird nur im Bandengebiet erregt.

Man kann sich den Vorgang auch so vorstellen, daß die Verharzung des Aldehyds unter Freiwerden von CO und H_2O erfolgt. Das sich bildende Wasser führt zur Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,CH_3COH + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2OH.$$

In wäßriger Lösung erfolgt keine Verharzung, sondern es bilden sich lösliche karamelisierte Produkte und Ameisensäure.

Die eben erwähnten Zersetzungen erfolgen in Abwesenheit von Sauerstoff. Ist er zugegen, so treten noch verschiedene Oxydationsprodukte auf. Ein Teil des Azetaldehyds polymerisiert sich zu Paraldehyd, welcher in CO und C_2H_6 zersetzt wird.

Isobutylaldehyd

zerfällt in CO und Propan (Franke und Pollitzer):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH \longrightarrow CH_3CH_2CH_3 + CO.$$

Dieser Aldehyd gibt nach Dirscherl im U.V.-Licht einen gelben Körper (dickflüssiges Öl) mit dem Siedepunkt 137°.

Propionaldehyd.

Bei Bestrahlung mit Licht von 313 bis 254 mμ zerfällt der Aldehyd in CO und C_2H_6, es bilden sich auch etwas H_2 und Polymerisationsprodukte (Dale). Die Quantenausbeute ist sehr variabel. Es gibt eine Fluoreszenz; H_2 bildet sich bis 5% bei 30° (Leighton und Blacet). Als Zersetzungsprodukte erhält man nach Berthelot und Gaudechon 37% H_2, 37% CO, 20% Butan und 6% CO_2.

Benzaldehyd.

Im Dampfzustand erfolgt nach de Hemptinne die Photolyse primär nach der Gleichung

$$C_6H_5CHO = C_6H_5 + H + CO.$$

Sekundär bildet sich Benzol $C_6H_5 + H = C_6H_6$. Die maximale Wirkung liegt bei etwa 246 mμ; bei 270 mμ hört die Wirkung auf. Ähnlich verhält sich das Hexahydrobenzaldehyd, bei dem sich nach Franke und Sigmund CO und Hexahydrobenzol bilden. Dagegen sollen Phenylazetaldehyd und Zimtaldehyd kein CO abspalten.

Glyoxal.

Glyoxal wird bei 366 mμ derart zersetzt, daß ein CO abgespalten wird und der Rest sich mit dem Glyoxalmolekül zu einem Produkt von der Zusammensetzung $C_3H_4O_3$ kondensiert. In sehr geringen Mengen können sich auch 2 CO und H_2 bilden. Die Absorption beginnt schon im Blau-Violett (Norrish und Griffith).

Alkohole und Äther.

Die primären Alkohole einfacher Struktur zerfallen in CO, H und gesättigten Kohlenwasserstoff. Bei den Alkoholen mit Seitenketten werden diese leicht abgespalten. Die sekundären und tertiären Alkohole werden auf ähnliche Weise wie Keton zersetzt, indem sie auf verschiedene Weise in zwei oder mehr Teile zerfallen.

Der schematische Verlauf dieser Vorgänge ist der folgende:

$$1.\quad R_1\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\!-\!OH \longrightarrow R_1H + CO + H_2$$

$$2.\quad R_1\!-\!\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\!-\!R_2 \longrightarrow R_1\!-\!R_2 + CO + H_2$$

oder

$$R_1\!-\!\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\!-\!R_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + CO.$$

Methylalkohol zerfällt nach Patat ganz entsprechend der Theorie in 80% H_2 und 20% CO. Die späteren Untersuchungen haben dagegen geringere Ausbeuten von CO, CH_4, C_2H_6 ergeben. Die kontinuierliche Absorption beginnt zwischen 200 mμ und 150 mμ. Nach Berthelot und Gaudechon zerfällt Äthylalkohol in 63% H_2, 22% CO, 15% Äthan und Propylalkohol in 69% H_2, 16% CO und 15% Butan.

Literatur zu Alkoholen, Aldehyden und Äther.

Bäckström, Zeit. phys. Chem. **25**,99 (1934); Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 1900 (1927).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **156**, 68, 233 (1913); **151**, 478 (1910).
A. Berthoud und Porret, Helv. Chim. Acta, **16**, 439 (1933).
Bowen, Jour. Chem. Soc. **129**, 1609, (1929).
Bowen und Watts, Jour. Ch. Soc. **127**, 1607 (1925).
Bredig und Goldberger, Zeit. phys. Ch. **110**, 532 (1924).
Dale, Dieke und G. Kistiakowsky, Proc. Nat. Ac. Amer. **18**, 367 (1932).
Dirscherl, Hoppe-Seyler Zeit. Physiol. Ch. **219**, 177 (1933).
A. Franke und Pollitzer, Wien. Ak. **122**, 183 (1913); Wien. Monatsh. **34**, 799 (1913).
Franke und Sigmund, Wien. Monatsh. **46**, 61 (1925).
J. Ghosh and S. Nandy, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 909 (1929).
A. Goldberger, Diss. Karlsruhe (1925).
A. de Hemptinne, Ann. Sci. Brux. **48**, 98 (1928); Jour. Phys. Rad. **9**, 357 (1928).
Henri und Schou, Zeit. Phys. **49**, 334 (1928).
Herzberg, Far. Soc. **27**, 378 (1931).
Herzberg und Franz, Zeit. Phys. **76**, 720 (1932).
J. Leermarkers, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 1537, 1899 (1934).
Leighton und Blacet, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 3165 (1932); **55**, 1711, 1788 (1933).
T. Löcker und Patat, Zeit. phys. Chem. **27**, 431, (1935).
Norrish und Kirkbride, Jour. Chem. Soc. 1518 (1932); Far. Soc. **27**, 324, 404 (1931).
Norrish und Griffith, Jour. chem. Soc. 2829 (1929).
Norrish, Nature **133**, 237 (1934); Far. Soc. **30**, 103 (1934).
F. Patat, Wien. Ak. **138**, 303 (1929); Zeit. Elektroch. VI, 494 (1935); Zeit. phys. Ch. **25**, 208 (1934).
Schou, Jour. chim. phys. **27**, 27 (1929).
F. Sigmund, Wien. Ak. **138**, 353 (1929).
Sickman und Allen, Jour. Am. Chem. Soc. **56**, 1251 (1934).

Ketonverbindungen.

In dem bestimmten Strahlungsgebiet, das von der CO-Gruppe absorbiert wird, muß der Zerfall der Ketonmolekel derart erfolgen, daß die CO-Gruppe herausgerissen und das Molekül an dieser Stelle gesprengt wird. Das kann auf zweierlei Weise erfolgen, indem die CO-Gruppe als solche frei heraustritt oder noch andere Radikale oder Atome mit sich fortreißt und neue Verbindungen bildet. Der Rest kann sich zu einem Molekül verbinden oder in zwei Teile teilen. Das Versuchsmaterial ist noch zu mangelhaft, um schon jetzt weitere Regeln aufzustellen. Das einfachste Zerfallsschema ist danach:

$$R_1COR_2 \longrightarrow CO + R_1 - R_2.$$

Das zweite Schema würde das folgende sein:

$$R_1COR_2 \longrightarrow R_3CO + R_4.$$

R_3 und R_4 sind neue Radikale, die sich aus R_1 und R_2 bilden. Es gibt Beispiele für beide Reaktionsschemen.

Allem Anschein nach erfolgt die Hydrolyse der Ketone R_1COR_2 primär nach folgendem einfachem Schema:

$$R_1—CO—R_2 + H_2O \longrightarrow R_1COOH + R_2H,$$

also an der Stelle, wo die CO-Gruppe sich befindet, wird die Kette zerrissen, und es bildet sich einerseits eine Säure und andererseits ein gesättigter Kohlenwasserstoff. An welches Radikal, R_1 oder R_2, sich die CO-Gruppe unter Bildung der Säure leichter angliedert, wissen wir noch nicht.

Im Falle anderer ketonartiger Verbindungen kann die Hydrolyse komplizierter verlaufen.

Azeton.

Azeton zerfällt dem Schema gemäß in Methan und Essigsäure (C.—S. 1903, 1907):

$$CH_3COCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_4.$$

Bei Luftzutritt erhält man Essigsäure und Ameisensäure (C.—S. 1913):

$$CH_3COCH_3 + 3\,O \longrightarrow CH_3COOH + HCOOH.$$

Man kann sich aber den Reaktionsverlauf auch anders vorstellen, nämlich so, daß die Reaktion anfangs nach dem ersten Schema verläuft und sekundär Methan zu Ameisensäure oxydiert wird:

$$CH_4 + 3\,O \longrightarrow CHOOH + H_2O.$$

Dann würde das Wasser als ein Übertragungskatalysator zu betrachten sein. Henri und Wurmser behaupten, daß bei dieser Hydrolyse ein Lichtquantum mehrere Moleküle Azeton spalten kann.

Die Säuren können bei der weiteren Photolyse CO_2 geben, die ihrerseits mit H_2O Formaldehyd und Zucker geben muß. Tatsächlich wurde bei der mehrstündigen Belichtung einer 1 proz. Azetonlösung mit Hg-Licht viel Zucker und wenig Formaldehyd erhalten (Baly und andere). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Lichtintensität. Der Temperaturkoeffizient ist 1,41. Die Quantenausbeute schwankt zwischen 400% bis 1300% (Quereshi und Tahir). Azeton wird beim Stehen im Licht gelb. Es enthält verschiedene Verunreinigungen, mitunter Azetaldehyd. Eine gute Reinigungsmethode gibt Schäfer an. Das reine Azeton zerfällt nach dem Schema $CH_3COCH_3 = CO + C_2H_6$, wobei von Berthelot und Gaudechon experimentell 49% CO, 46% C_2H_6 und 5% CH_4 gefunden wurde. Damon und Daniels fanden die Quantenausbeute gleich 17%, dagegen Bowen und Watts zwischen 41% und 170%. Damon und Daniels fanden noch CH_4, H_2, Diazetonalkohol und andere Kondensationsprodukte. Nach Manning absorbiert Azeton von 340 bis 220 mμ und von 200 bis 120 mμ. Im

zweiten Absorptionsgebiete wurden H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 gefunden. H_2 bildet sich mehr als im langwelligeren ersten Absorptionsgebiete. Holmes und Patrick untersuchten die Photolyse in Gegenwart von SiO_2 (vgl. auch Scaglarini und Saladini). Nach Webster, Hill und Eidinow sensibilisiert Methylenblau die Azetonzersetzung. Dabei wird der Farbstoff ausgebleicht. Diese Mischung kann als Aktinometer dienen. Wirksam ist die Wellenlänge 313 mμ. Einfluß von $PH^{\cdot}$ wurde untersucht. Bowen und Thompson fanden die Absorption von 320 bis 240 mμ (mit dem Maximum bei 280 mμ) aus folgenden Banden bestehend: *315*, 290, 271, 257, bei kleinem Drucke. Nach Norrish und Mitarbeitern erregt der langwellige Teil eine grünliche Fluoreszenz von 650 bis 500 mμ.

Methyläthylketon.

Das Methyläthylketon $C_2H_5COCH_3$ wird nach der Theorie zuerst in CH_3, C_2H_5, CO gesprengt; sekundär bilden sich Äthan, Propan und Butan (Norrish). Mit Wasser zersetzt es sich in Äthan und Essigsäure (C.-S. 1907):

$$CH_3COC_2H_5 + H_2O \longrightarrow C_2H_6 + CH_3COOH.$$

Es bilden sich nebenbei geringe Mengen einer ölartigen Substanz von unbekannter Zusammensetzung.

Keten $CH_2:CO$.

Nach Norrish, Gordon-Crone und Saltmarsh zersetzt sich das Keten im Dampfzustand unter Einwirkung des Lichtes von 370 bis 260 mμ in CO und C_2H_4. Es wird angenommen, daß der Prozeß primär nach dem Schema $CH_2:CO = CH_2 + CO$ und sekundär nach dem Schema $CH_2 + CH_2 = C_2H_4$ verläuft. Das Absorptionsspektrum besteht aus diffusen Banden mit einem Maximum bei 310 mμ. Ross und Kistiakowsky sind zu ähnlichen Ergebnissen gekommen. Die Quantenausbeute für 313 mμ wurde gleich 98% gefunden. Die Absorption wurde zuerst von Lardy untersucht.

Zyklohexanon und andere Ketone.

Zyklohexanon wird zu Kapronsäure hydrolysiert (C.-S.) (1908). Der Ring wird an der CO-Stelle gesprengt, und die beiden nebeneinander stehenden C-Atome bilden die Enden der offenen Kette, wobei CO in COOH und CH_2 in CH_3 verwandelt werden. Chlorophyll wirkt auf die Zersetzung verzögernd.

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \quad CO \end{array} + H_2O \longrightarrow CH_3(CH_2)_4COOH + CH_2:CH(CH_2)_3\,COH$$

(Hexylenaldehyd).

Nach Saltmarsh und Norrish werden Zykloheptanon, Zyklohexanon und Zyklopentanon im Wellenintervall von 350—200 mμ in 2 Teile zerspalten.

Der Zerfall erfolgt auf folgende Weise:

$$\begin{array}{l} CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CO \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow 2\,C_2H_4 + CO;\ (50\%), \\ \searrow \begin{array}{l} CH_3CH_2CH:CH_2 \\ CH_3CH:CHCH_3 \end{array} + CO;\ (50\%). \end{array}$$

Zyklopentanon

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2\langle \qquad\quad \rangle CO \\ \quad CH_2 \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{l} CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} + CO;\ (92\%), \\ \searrow C_2H_4 + CH_3\,CH:CH_2 + CO;\ (8\%). \end{array}$$

Zyklohexanon

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \rangle CO \\ CH_2 \\ \quad CH_2 \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{l} \quad CH_2\ CH_2 \\ CH_2\langle \qquad \rangle CH_2 \\ \quad CH_2\ CH_2 \end{array} + CO;\ (80\%—95\%), \\ \searrow 2\,CH_3CH:CH_2 + CO;\ (4\%). \end{array}$$

Zykloheptanon

Die offenen Ketten bei den Ketonen zerfallen je nach ihrer Länge verschieden. So zerfällt z. B. CH_3COCH_3 in $CO + C_2 + C_2H_6$ und $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$ in $CH_3COCH_3 + CH_3CH:CH_2$. (Vgl. auch Norrish und Kirkbride, Norrish, Crone und Saltmarsh).

Menthon.

Menthon wird auf dieselbe Weise zu Dezylsäure hydrolysiert (C.-S.) (1907):

$$CH_3—CH\langle \begin{array}{l} H_2C—CO \\ CH_2—H_2C \end{array} \rangle CH—CH\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array} \rangle CH \cdot (CH_2)_3CH(CH_3)CH_2COOH.$$

Außerdem bildet sich ein Aldehyd.

Erfolgt die Belichtung in Abwesenheit von Wasser, so erfolgt auch eine Ringsprengung, doch entsteht ein anderes Produkt.

Methylzyklohexanone.

Das α-Methylzyklohexanon liefert Önanthsäure und Δ, 5, 6-Heptenylaldehyd.

Das γ-Methylzyklohexanon liefert 4-Methylkapronsäure und einen Aldehyd von der Formel $CH_2 : CHCH(CH_3)(CH_2))_2COH$.

Das β-Methylzyklohexanon liefert anscheinend eine Säure $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2COOH$ (C.-S.)(1908).

Es scheint, daß sich bei den meisten Zykloketonen nach der Ringsprengung eine Fettsäure von der Struktur $C_nH_{2n}O_2$ und ein ungesättigter Aldehyd bilden.

Azetophenon.

Nach Morgan, Lammert und Crist zerfällt Azetophenon im Licht unter Bildung von Benzoesäure.

Benzochinon.

Im Hg-Licht zersetzt sich Benzochinon in wäßriger und alkoholischer Lösung. Die Quantenausbeute beträgt bei 577 mμ nach Leighton und Forbes 4,5% im Wasser und 50% im Alkohol. Die Absorptionsverhältnisse wurden von Light untersucht.

Methylanthrachinon

wird im Licht verändert (Schaarschmidt und Kassai).

Hydrochinon.

Hydrochinon zerfällt in Dampfform unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen in H_2, Chinon und Chinhydron. Das Chinhydron bildet sich als Nebenprodukt. Die primäre Reaktion besteht in Abspaltung von H_2 (W. Hartley und O. Little).

$$C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_6H_4O_2 + H_2$$

$$C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4O_2 \longrightarrow C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \quad \text{(Chinhydron).}$$

Pinakolin.

Pinakolin zerfällt im ultravioletten Licht in Butylen (Metylpropen) und Azetaldehyd. Hier tritt die CO-Gruppe nicht allein heraus, sondern reißt noch eine CH_3-Gruppe und ein H_2-Atom unter Bildung von Azetaldehyd mit sich. Der Rest vereinigt sich zu Butylen (C.-S.).

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + CH_3-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-CH_3.$$

Der Vorgang ist als eine Zwischenstufe zu betrachten, denn das Azetaldehyd kann sich weiter zu CO und CH_4 zersetzen, und das Butylen kann sich kondensieren und somit das ganze System ein photochemisch gesättigteres Gebilde darstellen.

Keton $CH_3CH_2CH_2CH_2COCH_3$.

Dieses Keton wird durch Licht von 300—220 mμ nach Norrish und Appleyard in CH_3COCH_3 und $CH_3CH = CH_2$ zersetzt.

D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **151**, 478, 1349 (1910); **152**, 262, 376 (1911); **153**, 383 (1911); **156**, 233 (1913); **155**, 207, (1912).
B. Bloch und R. Norrish, Jour. Chem. Soc. 1638 (1935).
Bowen und Watts, Jour. Amer., Ch. Soc. **127**, 1667 (1925).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **34**, 1530 (1901); **36**, 1575 (1903); **40**, 2415 (1907); **41**, 1071, 1928 (1908).
Damon und Daniels, Jour. Amer. Ch. Soc. **55**, 2363 (1933).
W. Hartley und Little, Proc. Chem. Soc. **27**, 137 (1911).
Henri und Wurmser, C. R. **156**, 1012 (1912).
Holmes und Patrick, Jour. phys. Ch. **26**, 25 (1922).
Lardy, Jour. chim. phys. **21**, 353 (1924).
J. Leermarkers, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 1537 (1934).
Leighton und Forbes, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 3549 (1929); u. Blacet, **54**, 3165 (1932); **55**, 1766 (1933).
Light, Zeit. phys. Ch. **122**, 424 (1926).
W. Manning, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 2589 (1934).
Morgan, Lammert und Crist, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 3549 (1929).
R. Norrish und M. Appleyard, Jour. Ch. Soc. 874 (1934).
R. Norrish und Kirkbride, Jour. Ch. Soc. 1518 (1932).
R. Norrish, Gordon Crone, Saltmarsh, Jour. Chem. Soc. 1533 (1933), 1457 (1934), Nature **132**, 241 (1933).
Quereshi und Tahir, Jour. phys. Chem. **36**, 2670 (1932).
W. Roß und G. Kistiakowski, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 1112 (1934).
O. Saltmarsh und Norrish, Jour. chem. Soc. 455 (1935).
Scagliarini und Saladini, Gaz. chim. ital. **53**, 135 (1923).
Schaarschmidt und Kassai, Ber. Ber. **57**, 167 (1924).
Schäfer, Zeit. angew. Ch. **40**, 1033 (1927).
Webster, Hill, Eidinow, Lancet-Jour. **206**, 745 (1924).

Kohlehydrate.

Bei der Photolyse dieser Verbindungsklasse muß nach den oben angeführten Regeln das Primärstadium der Zersetzung in der Abspaltung der CO-Gruppe bestehen. Bei Verbindungen vom Ketoncharakter tritt CO aus dem Molekülverband aus, und der Rest, ein Alkohol, der um ein C-Atom ärmer ist, bleibt übrig.

Bei den Verbindungen, die keine CO-Gruppe enthalten, ist die Zersetzung komplizierter. Im allgemeinen werden diese Reaktionen von einer Reihe von Nebenreaktionen, die den Primärvorgang verschleiern, begleitet. Nach Berthelot und Gaudechon werden die Ketosen durch Strahlen von der Wellenlänge $> 300\ m\mu$, die Aldosen durch solche von 300 bis $200\ m\mu$, die rein alkoholischen Zucker mit linearer Kette durch solche von 200 bis $250\ m\mu$ und rein alkoholischer Zucker mit geschlossenen Ketten von Wellenlängen $< 200\ m\mu$ angegriffen. Die Zusammensetzung der Endprodukte ist von Temperatur, Wellenlänge und Belichtungsdauer und den vorhandenen Katalysatoren abhängig, weil nach der Sprengung des Moleküls die Möglichkeit für verschiedene Kombinationen der freien Restradikale usw. vorhanden ist.

Wird ein Kohlehydrat mit vielen C-Atomen angegriffen, so erfolgt die Primärreaktion unter Bildung eines C-ärmeren Körpers. Dieser wird seinerseits zersetzt usw. Somit erhalten wir eine Reihe gleichzeitig verlaufender Reaktionen, von denen jede ihr bestimmtes Gebiet der aktiven Wellen hat und von Nebenreaktionen begleitet wird. Je länger und intensiver das Licht von allen möglichen Wellenlängen einwirkt, desto weiter schreitet die Zersetzung aller Produkte fort, um schließlich mit vollständiger Zertrümmerung des ganzen Moleküls zu enden. Dann müßten die Endprodukte aus den einfachsten Körpern, wie H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, bestehen. Ihr Mengenverhältnis hängt von der Temperatur, der Belichtungsdauer, dem Intensitätsverhältnis der verschiedenen Wellenlängen und den vorhandenen Katalysatoren ab. Zugleich können aber auch stabile Kondensationsprodukte entstehen.

Den Primärvorgang kann man sich nach dem oben Gesagten folgendermaßen vorstellen:

$$CH_2(OH)[CH(OH)]_nCO[CH(OH)]_mCH_2OH \longrightarrow CO + CH_2(OH))[CH(OH)]_{m+n}CH_2(OH).$$

Glykolaldehyd.

Glykolaldehyd $CH_2(OH) \cdot COH$, das einfachste Kohlehydrat, zersetzt sich auf komplizierte Weise.

Glyzerinaldehyd.

Das folgende Kohlehydrat, der Glyzerinaldehyd $CH_2(OH) \cdot CH(OH)$ COH verhält sich ähnlich.

Glyzerin.

Glyzerin zersetzt sich unter Bildung von Formaldehyd, Säuren und verschiedenen Produkten vom Aldehydcharakter (Henri und Ranc, Bierry).

Nach Belichten reduziert es die Fehlingsche Lösung.

$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH) \longrightarrow CHOH + \text{Säuren} + \text{Aldehydverb.}$$

Dioxyazeton.

Dioxyazeton zerfällt im Sonnenlichte in CO und Glykol (B.-G.)[1]:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow CO + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Im Quarzlicht bilden sich noch CO_2, H_2, CH_4 usw.

Erythrulose.

Die Erythrulose zerfällt im Sonnenlichte in CO und Glyzerin (B.-G.):

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH) \longrightarrow CO + CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH).$$

Im Quarzlicht bilden sich noch CO_2, H_2, CH_4 usw.

Tetrose (Erythrose)

$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) . COH$ verhält sich ähnlich.

Arabinose und Xylose (Holzzucker).

Beim Belichten im Vakuum bilden sich CO, CO_2, CH_2O (Bierry, Henri und Ranc):

$$CH_2OH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot COH \longrightarrow nCO + n_1CO_2 + n_2CH_2O.$$

Glykose (Traubenzucker, Dextrose, Stärkezucker)

soll nach Euler und Lindberg in eine Säure, 15% CO_2, 40% CO und 40% H_2 zerfallen. Im Sonnenlicht dagegen soll nach C. Neuberg keine Veränderung stattfinden.

$$CH_2OH[CH(OH)]_4 \cdot COH \longrightarrow CO + CO_2 + H_2 + \text{Säure}.$$

Fügt man aber Ferrisulfat hinzu, so bilden sich verschiedene Produkte und Ozon.

Im ultravioletten Licht bilden sich nach Berthelot und Gaudechon CO, CO_2, H_2 und CH_4 (vgl. Bierry, Henri und Ranc). Nach Dallström bildet sich eine Säure von unbekannter Zusammensetzung. Das Spektralgebiet von 300 mμ bis 250 mμ erzeugt vorwiegend CO und H_2, das von 250 bis 200 mμ CO_2 und CH_4. Die mit Hg-Licht vorbelichtete Glykose verstärkt die CO_2-Bildung bei der alkoholischen Gärung (De Fazi).

[1]) B.-G. bedeutet: Berthelot und Haudechon.

Fruktose (Lävulose, Fruchtzucker).

Im ultravioletten Licht zersetzt sich die Fruktose nach Berthelot und Gaudechon folgendermaßen:

$$CH_2OH[CH(OH)]_3COCH_2OH \longrightarrow CO + CO_2 + H_2 + CH_4.$$

Nach Bierry, Henri und Ranc bilden sich CO, CO_2 und HCOH.

Nach Dallström bildet sich eine Säure von unbekannter Zusammensetzung. Die wäßrige Lävuloselösung kann nach Berthelot und Gaudechon als Aktinometer für ultraviolette Strahlen dienen. Bei geringen Konzentrationen ist die Reaktionsgeschwindigkeit ihr proportional, bei großen von ihr unabhängig und proportional dem absorbierten Licht.

Nach Bernoulli und Cantieni bildet die Fruktose im Hg-Licht hauptsächlich CO und wenig CO_2 und H_2. Es bilden sich auch Methylalkohol und Glyzerin. NaCl beschleunigt, $H^{\cdot}$ und OH' hemmen diesen Prozeß. Die Hydrolyse der Lävulose haben Abelous, Aloy und Valdiquié untersucht. Nach Beyersdorfer und Heß bilden sich während der Zersetzung von Glukose und Fruktose im Quarzlampenlichte in der Gasphase 5,25% CO_2, 1,2% O_2, 72,5% CO, 3,6% H_2, 1,2% CH_4 und ein Rest von 15,9%. In der Lösung bilden sich organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Alkohol, Karamel, dextrinartige Stoffe. Auch ein Kristallstück von Rohrzucker wird braun und enthält Produkte, die den bei der trocknen Destillation entstehenden ähnlich sind.

Berthelot und Gaudechon untersuchten den kinetischen Verlauf der Zersetzung der Lävulose. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach der Gasentwicklung gemessen. Hier haben wir es mit einer photoaktiven Komponente zu tun; demzufolge muß nach unserer Theorie (s. Teil III) die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung die einfache Form

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KJ}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right]$$

haben. Bei schwachen Konzentrationen müssen wir die erste und bei sehr starken die nullte Ordnung erhalten. Die Versuchsergebnisse der genannten Forscher stimmen auch vollständig damit überein, indem sie ergeben, daß in verdünnten Lösungen der Reaktionsverlauf proportional der Konzentration und in konzentrierten unabhängig von der Konzentration ist. Auf Grund ihrer Versuche kommen die Forscher zu dem Schluß, daß der Begriff der Reaktionsordnung für die photochemischen Reaktionen illusorisch sei, sie geben aber dabei keine Erklärungen, warum es so ist. Die Lävulose erleidet auch eine Dimerisation, die einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt.

Saccharose (Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$).

Die Formel des Rohrzuckers ist die folgende:

$$CH_2(OH)—CH—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)CH—O—$$

(Ring zwischen CH und O)

$$—C(CH_2OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH—CH_2(OH).$$

(Ring zwischen C über O und CH)

Im Sonnenlicht soll nach C. Neuberg Rohrzucker keine Veränderung erleiden (Meyer). Im ultravioletten Licht zersetzt er sich nach Berthelot und Gaudechon:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow CO + CO_2 + H_2 + CH_4.$$

Nach Bierry, Henri und Ranc wirken die ultravioletten Strahlen invertierend (Euler und Ohlsén). Nach Dallström bildet sich eine Säure von unbekannter Zusammensetzung. Andant und Rousseau haben bei 365 mμ die mit H_2SO_4 angesäuerte 5 proz. Lösung untersucht und auch die Wirkung der ultraroten Strahlen geprüft. Nach Dhar, Banerji und Bhattacharya ist die Inversion im tropischen Sonnenlicht auch ohne Gegenwart von HCl sehr stark (Temperaturkoeffizient 3,5). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional. Die klare Zuckerlösung absorbiert auch im sichtbaren Licht (Tabelle 97).

Tabelle 97.

λ(mμ)	700	650	560	500	480	472	455	440
ε	0.06	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14

Ob diese Lichtabschwächung tatsächlich durch die direkte Absorption oder durch longitudinale Streuung (Plotnikow, s. S. 40 und 122) zusammen mit dem Tyndalleffekt verursacht wird, muß noch nachgeprüft werden. Ebenso muß noch bestimmt werden, ob vielleicht noch andere katalytisch wirkende Stoffe außer H'-Ionen im Spiel sind. Der große Temperaturkoeffizient wurde ohne Abzug der Dunkelreaktion erhalten.

Laktose (Milchzucker) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Sorbose $C_6H_{12}O_6$, Perseulose $C_7H_4O_4$, Volemulose $C_7H_{14}O_7$ zersetzen sich auf komplizierte Weise.

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Im ultravioletten Lichte zersetzt sich die Maltose nach Berthelot und Gaudechon in CO, CO_2, H_2 und CH_4.

Raffinose (Melitose, Melitriose)

$C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$

spaltet sich im mittleren Ultraviolett in 3 Mol Monosen ohne Gasentwicklung. Hierauf erfolgt die weitere Photolyse unter CO- und H-Entwicklung. Im äußersten Ultraviolett werden die Lösungen sauer, reduzierend und entwickeln außerdem noch CO_2 und CH_4 (Berthelot und Gaudechon).

Stärke (Amylum).

$(C_6H_{10}O_5)_x$.

In sauren Medien soll Stärke in Dextrin übergeführt werden (Massol). Nach Bielecki und Wurmser bilden sich dabei noch Pentosen, Zucker, Formaldehyd und saure Körper.

Dextrin.

Dextrin erleidet im Licht Veränderungen.

Diastase.

Die äußersten ultravioletten Strahlen wirken auf die Diastase zerstörend (Agulhon).

Inulin.

Inulin ergibt scheinbar nach Belichten Glykose und Lävulose (Massol).

Abelous, Aloy und Valdiquié, C. R. Soc. Biol. **96**, 1385 (1927).
Agulhon, C. R. **152**, 398 (—1911).
Andant und Rousseau, C. R. **186**, 365 (1928).
Bhattacharya, Bull. Ak. Agra, I, 15 (1933).
A. Bernoulli und Cantieni, Helv. Chim. Acta, **15**, 119 (1932).
D. Berthelot und H. Gaudechon, C. R. **151**, 395 (1910); **155**, 401, 731, 1153 (1912); **156**, 468, 767 (1913); **160**, 440 (1915).
Beyersdorfer und Heß, Ber. Ber. **57**, 1758 (1924).
J. Bielecki und R. Wurmser, Chem. Ztg. **36**, 547 (1912).
H. Bierry, V. Henri und A. Ranc, C. R. **151**, 316 (1910); Bull. Soc. chim. **35**, 771 (1924).
R. Cantieni, Helv. chim. Acta **17**, 1528 (1934).
J. Dallström, Arc. för Kem. **4**, 14 (1912).
N. Dhar und Mitarb., Zeit. anorg. Ch. **119**, 177 (1921); **134**, 172 (1924); Far. Soc. Diskussion (1921); Indian Jour. Chem. Soc. **6**, 879 (1929).
H. Euler und Ohlsén, Jour. chim. phys. **9**, 416 (1911).
H. Euler und Lindberg, Bioch. Zeit. **39**, 410 (1912).
R. de Fazi, Acc. Linc. **5**, 344 (1927).
V. Henri und Ranc, C. R. **151**, 313 (1910); **154**, 1261 (1912).
L. Massol, Chem. Ztg. **36**, 1023 (1912); C. R. **152**, 902 (1911).
P. Meyer, Chem Zentralbl. **1**, 1506 (1911).
C. Neuberg, Bioch. Zeit. **39**, 158 (1912).

Organische Säuren.

Die Photolyse der organischen Säuren muß in ihrem Primärstadium ähnlich wie die anderer Verbindungen einfachen Regeln unterworfen sein. Manche von diesen kommen auch deutlich zum Vorschein. Trotz des bisher vorhandenen, ziemlich umfangreichen Versuchsmaterials ist das Gebiet aber noch lange nicht genügend erforscht. Vor allem müssen die Primärvorgänge von den zahlreichen Nebenreaktionen abgesondert werden, was aus technischen Gründen schwierig ist. Die Forscher haben bisher auch wenig darauf geachtet und sich meist mit der Bestimmung aller Endprodukte begnügt.

Bei den Fettsäuren der einfachsten Form muß die CO_2-Gruppe als die photochemisch aktive Komponente angesehen werden; demzufolge konnte man im voraus erwarten, daß der Primärvorgang in der Lostrennung dieser Gruppe vom Molekül und in der Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs besteht: $RCOOH \rightarrow CO_2 + RH$.

Das trifft auch in der Tat zu. Besitzt die Säure mehrere COOH- und OH-Gruppen, so wird der Vorgang schon verwickelter. Hier können primär mehrere Vorgänge gleichzeitig stattfinden, und die Zersetzung wird viel komplizierter. Katalysatoren können diese Prozesse nicht nur beschleunigen, sondern auch ihren Mechanismus verändern, indem sie vorzugsweise nur ganz bestimmte Vorgänge beeinflussen.

Die Angaben verschiedener Forscher stimmen oft schlecht miteinander überein, weil selten unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wurde. Insbesondere wird auf die Entfernung der Verunreinigungen, die photokatalytisch wirken können, sowie des Sauerstoffs meist zu wenig geachtet. Die Temperatur kann mitunter einzelne Nebenreaktionen, die meist keine Lichtreaktionen sind, stark beeinflussen. Als Sekundärreaktionen können hier die Wiedervereinigung von H mit den Restradikalen CH_3, C_2H_5 usw. und die Verbindung der Radikale untereinander auftreten.

Als Katalysatoren werden fast ausschließlich Uransalze und Ferrisalze benutzt. Die katalytische Wirkung kann auch verschieden sein, je nachdem eine reine Photokatalyse oder eine Photooxydation vorliegt. Die Oxysäuren können Aldehyde und Ketone bilden. Die Früchte werden in der Sonne reif, süß und aromatisch, weil Aldehyde entstehen.

Die Säuren werden durch die äußersten ultravioletten Strahlen photolysiert; in Gegenwart von Uranverbindungen als Katalysatoren erfolgt die Zersetzung im sichtbaren, von den Uransalzen absorbierten Licht. Ähnlich ist es bei Eisensalzen. Als katalytisch empfindlich haben sich vorzugsweise die zweibasischen Säuren erwiesen (Berthelot und Gaudechon, Boll)[1]).

[1]) Mit der Erforschung dieses Gebiets haben folgende Forscher sich viel beschäftigt: D. Berthelot und H. Gaudechon, Kailan, A. Benrath, C. Neuberg, Euler, Farkas, Wansbrough-Jones.

Essigsäure CH_3COOH.

Die Essigsäure zersetzt sich im ultravioletten Licht nach Kailan, Berthelot und Gaudechon in 41% CO_2, 13% CH_4, 19% C_2H_6 und 14% CO. Es erfolgt also eine volle Sprengung der Molekel und die Wiedervereinigung der Bestandteile in verschiedener Art. In der letzten Zeit haben Farkas und Wansbrough-Jones diese Reaktion untersucht und folgendes gefunden. Essigsäure im Dampfzustand ist bis zur Hälfte zu Doppelmolekülen kondensiert. Im Licht der Quarzlampe (Absorption beginnt etwa von 230 mμ) erhält man gelbe Kondensationsprodukte und Gasprodukte von der Zusammensetzung 41% CO_2, 23% CH_4, 17,5% CO, 17,5% C_2H_6, 1% H_2 sowie Spuren von Azetylen. In Hexanlösung, die vorwiegend Doppelmoleküle enthält, ist die Zersetzung noch komplizierter. Man erhält Tropfen wäßriger Essigsäure, feste und ölige gelbe Kondensationsprodukte etwa mit 23 C in der Kette, Ameisensäure und Gase von der Zusammensetzung 65% H_2, 22% CH_4 und 13% CO_2.

Normale wäßrige Lösung liefert sehr wenig von einem gelblichen Kondensationsprodukt, dann Methylalkohol und Ameisensäure, die die Ester geben, und vorwiegend CH_4 und CO_2, so daß die Hauptreaktion nach dem Schema $CH_3COOH = CH_4 + CO_2$ verläuft und die Nebenreaktion nach $CH_3COOH + H_2O = CH_3OH + HCOOH$. Der Hydratzustand der Essigsäure im Wasser scheint komplizierter zu sein (Untersuchungen von Karschulin nach der Plotnikowschen Streumethode).

Das Natriumazetat verhält sich ähnlich, nur mit dem Unterschied, daß bei der Nebenreaktion in alkalischer Lösung noch H_2 und Azeton und geringe Mengen Bernsteinsäure gefunden werden, d. h., daß die Reaktion so verläuft:

1. $CH_3COO' + H_2O = CH_3COO + H + OH'$;
   $\quad\searrow CH_3 + CO_2$
2. $H + CH_3 = CH_4$; $CO_2 + OH' = HCO_3'$;
3. $CH_3COO + H = H^{\cdot} + CH_3COO'$;
4. $\begin{matrix} CH_3COO \\ | \\ CH_3COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$
5. $H + H = H_2$.

Die Quantenausbeute bei allen diesen Reaktionen ist stark unter Eins (vgl. Franck und Haber). Der Temperaturkoeffizient wurde nicht bestimmt. Zusatz von Uranylsalzen verschiebt die Photoaktivitätszone nach dem sichtbaren Teil des Spektrums (Neuberg, Baur und Rebmann). Adadurow fand, daß die Zersetzung des Essigsäureanhydrids CH_3COOH bei 280 mμ und bei 231 mμ in $CO + CH_4$

erfolgt. Die Salze von Mn, Cr und Ni wirken katalytisch. Farkas hat die Zersetzung des Silberazetats untersucht.

Monochloressigsäure und Monobromessigsäure.

Die Hydrolyse der Monochloressigsäure wurde von Euler und Cassel untersucht. Es bildet sich dabei HCl und Oxysäure (Glykolsäure):

$$CH_2ClCOOH + H_2O \longrightarrow CH_2(OH)COOH + HCl.$$

Wirksam sind die äußersten ultravioletten Strahlen von etwa 200—300 mμ. Auffallend ist bei diesem Vorgang folgendes: Erstens, daß keine CO_2-Entwicklung stattfindet. Das deutet darauf hin, daß hier keine Photolyse vorliegt. Zweitens, daß die Hydrolyse im äußersten ultravioletten Licht stattfindet; man kann das so erklären, daß hier der zweite Streifen der photochemischen Absorption vom Chloratom tätig ist. An dieser Stelle wird das Molekül erschüttert und das Chlor durch die OH-Gruppe ersetzt.

Bromessigsäure scheint gegenüber ultravioletten Strahlen viel unempfindlicher zu sein, was besonders auffällt, da die Bromverbindung bei niedrigerer Temperatur gespalten wird als die Chlorverbindung. Die Dichloressigsäure zerfällt ähnlich der Monochloressigsäure (Benrath) unter Bildung von Glyoxylsäure.

Rudberg hat die Quantenausbeute bei der Monochloressigsäure für die Linie 254 mμ gleich 100% und für die Monobromessigsäure gleich 33% gefunden. Die photochemische Absorption beginnt bei etwa 300 mμ. Dain und Pusenkin meinen, daß die erste Reaktion für Aktinometrie verwendet werden kann.

Trichloressigsäure.

Die Trichloressigsäure erleidet eine reine Photolyse nach dem Schema:

$$CCl_3COOH \longrightarrow CCl_3H + CO_2.$$

Das sich bildende Chloroform wird aber durch das Wasser zu Ameisensäure verseift, und diese zerfällt auf die bekannte Weise weiter (Benrath). Ähnlich bilden sich auch Tetrachlorkohlenstoff, HCl und Glyoxylsäure, die weiter zu Formaldehyd und CO_2 zerfällt.

$$CHCl_3 + 2\,H_2O \longrightarrow CHOOH + 3\,HCl$$

Banerji und Dhar haben den Reaktionsverlauf monomolekular gefunden und den Temperaturkoeffizienten bestimmt. Nach Bhattacharya und Dhar ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität, und die Absorption der Trichloressigsäure erstreckt sich bis zu dem sichtbaren Teil des Spektrums.

Ferritrichlorazetat zersetzt sich nach F. Jaeger folgendermaßen:

$$2\,Fe(C_2Cl_3O_2)_3 \longrightarrow 2\,Fe(C_2Cl_3O_2)_2 + 2\,CO_2 + C_2Cl_6.$$

Es bildet sich CO_2, Hexachloräthan und das Ferrosalz.

Es ist zu erwarten, daß der Reaktionsverlauf hier viel komplizierter sein muß, weil wir es hier mit drei photochemisch aktiven Komponenten, der Fe-, Cl- und COO-Gruppe zu tun haben. Welche von ihnen tatsächlich die wirksamste ist, läßt sich noch nicht sagen, wahrscheinlich spielt das Fe-Atom die ausschlaggebende katalytische Rolle.

Ameisensäure H_2CO_2.

Die Ameisensäure zersetzt sich im ultravioletten Licht auf komplizierte und noch nicht genügend erforschte Weise (Berthelot und Gaudechon), dabei bilden sich außerdem hellgelbe, sauer reagierende Körper (Kailan, Müller und Hentschel). Die Zersetzung wurde von Farkas und Wansbrough-Jones näher untersucht. Das wirksame Absorptionsgebiet beginnt etwa bei 360 mμ. Die Säure zersetzt sich nach dem Schema:

$$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad \text{I}$$
$$\searrow H_2O + CO \text{ (in geringen Mengen).} \qquad \text{II}$$

Bei der Zersetzung des Natriumformiats bilden sich CO_2, CO, H_2 und Oxalsäure. Der Reaktionsverlauf scheint folgender zu sein:

1. $HCOO' + H_2O = HCOO + H + OH'$
   $\searrow CO + OH + H + OH' \longrightarrow H_2O + CO + OH'$
2. $H + H = H_2$
3. $HCOO + H = HCOO' + H^{\cdot}$
4. $\begin{array}{c}HCOO\\+\\HCOO\end{array} = \begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array}$

Nach Allmand und Reeve ist die Zersetzung I und II stark von der Konzentration abhängig. Die Molekeln H_2 und CO könnten aktiviert auftreten und mit HCOOH Formaldehyd HCHO und H_2O, ggf. CO_2 bilden. Das Auftreten von HCOH wurde tatsächlich auch beobachtet. Nach Ramsperger und Porter erhält man aus gasförmiger $H \cdot COOH$ bei Bestrahlung mit Hg-Licht 64% ($CO + H_2O$) und 34% ($CO_2 + H_2$), mit Hg-Dampf als Sensibilisator erhält man 76% und 24%.

Nach Gorin und Taylor überwiegt bei längeren Wellen die Zersetzung nach der Formel II und bei kürzeren (254—190 mμ) nach der Formel I. Von Einfluß ist es auch, ob die Säure in einfachen oder Doppel-

molekülen vorhanden ist. Auch die Dauer der Bestrahlung ist von Einfluß. Als Zwischenstufe soll sich H + COOH bilden. Diese Reaktion haben auch Herr und Noyes, Bates und Taylor u. and. untersucht.

Propionsäure.

Diese Säure scheint am wenigsten Komplikationen zu geben (Farkas und Wansbrough-Jones). Sie zersetzt sich nach dem Schema $CH_3CH_2COOH = C_2H_6 + CO_2$ und $CH_3CH_2COOH + H_2O = C_2H_5OH + HCOOH$. Kondensationsprodukte wurden nicht gefunden. Nach B.-G. bilden sich 15% H_2; 41% CO_2; 15% CO; 15% CH_4; 14% C_4H_{10}.

Buttersäure.

Diese Säure gibt sehr viel Kondensationsprodukte, die noch nicht untersucht worden sind. In der Gasphase erhält man CO_2, C_3H_8, C_2H_4. Propyl- und Äthylalkohol wurden nicht nachgewiesen. Die Hauptreaktion ist die folgende: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + CO_2$. Die eintretenden Nebenreaktionen mit Wasser sind noch nicht genau bekannt. Der dieser Säure isomere Äthylazetat ergibt 53% C_2H_4, 8% CO_2 und eine Reihe gesättigter Verbindungen (Farkas und Wansbrough-Jones).

Oxalsäure $H_2C_2O_2$.

Nach D. Berthelot soll sich die Oxalsäure je nach der einwirkenden Wellenlänge auf verschiedene Weise zersetzen. Im kürzeren Ultraviolett zersetzt sich feste Oxalsäure nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow CO_2 + HCOOH,$$

in wäßriger Lösung so: $COOH \cdot COOH \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2$.
Die längeren Wellen zersetzen die Oxalsäure in wäßriger Lösung nach dem Schema: $COOH \cdot COOH \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O$.
(vgl. Kailan, Baur).

Die Reaktion wird durch Uranylsalze sehr stark beschleunigt (Berthelot und Gaudechon, Benrath, Mathews und Dewey, Bruner und Kozak, Euler). Bacon schlug vor, die mit $UO_2^{\cdot\cdot}$ sensibilisierte Reaktion zum Photometrieren zu benutzen. Nach Bruner und Kozak sollen bei der Photokatalyse der Oxalsäure durch die Uranylsalze die blauen und violetten Strahlen wirksam sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit strebt bei Vergrößerung der Uranylkonzentration einem Maximum zu und soll von der Konzentration der Oxalsäure in weiten Grenzen unabhängig sein. Der Temperaturkoeffizient ist gleich 1,0.

Die Reaktion verläuft nicht im Dunkeln und hat keine Nachwirkungserscheinungen zur Folge. Bruner und Kozak nehmen an, daß bei sehr schwachen Lichtintensitäten eine Art Polarisation stattfindet.

Nach H. Fay finden bei der Zersetzung der Oxalsäure gleichzeitig zwei Reaktionen statt:

$$(COOH)_2 \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

und

$$(COOH)_2 \longrightarrow HCOOH + CO_2;$$

durchschnittlich wird 27% Ameisensäure gebildet. Baly, Heilbron und Barker fanden, daß je nach der einwirkenden Wellenlänge 89% CO_2 + 11% CO oder 67% CO_2 und 33% H_2 sich bilden. Nach Allmand und Reeve soll der Zerfall quantitativ in CO_2 und HCOOH stattfinden. Die Quantenausbeute ist sehr klein. Die Kinetik dieser Reaktion haben Noyes und Koupermann untersucht (vgl. auch Scagliarini und Saladini).

Nach Sernagiotto kann die Oxalsäure im Licht auch eine Autooxydation erleiden und Alkohol zu Essigsäure, Glyzerin zu Glykose oxydieren. Thiophen wird ganz zerstört. Kunz-Krause und Mannicke haben die Photolyse der Oxalsäure in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, HJO_3 untersucht. G. Lemoine hat die photochemische Reaktion: $5\,H_2C_2O_4 + 2\,HJO_3 = 10\,CO_2 + J_2 + 6\,H_2O$ quantitativ untersucht.

Wirksam sind die kürzeren Wellenlängen (Downes und Blunt). Die Temperaturerhöhung soll nach Vallot einen großen Einfluß ausüben. Brom wirkt im Sonnenlicht nach folgendem Schema:

$$H_2C_2O_4 + Br_2 = 2\,CO_2 + 2\,HBr$$

(Roloff, Bredig, Benrath).

Diese Reaktion besitzt zwei photochemisch aktive Komponenten, Brom und die CO_2-Gruppe. Da sie quantitativen Messungen leicht zugänglich ist, da sie der Repräsentant einer Klasse von Reaktionen organischer Körper einfacher Struktur ist, und da sie gegen die verschiedenartigsten katalytischen Einflüsse empfindlich ist, so wäre eine systematische quantitative Erforschung mit modernen Hilfsmitteln sehr erwünscht.

Der Zerfall der Oxalsäure ist gegen katalytische Einflüsse sehr empfindlich. Beschleunigend im Lichte wirken folgende Körper: KNO_3, NaCl (Kapp), Spuren von $FeCl_3$ (Hugo de Vries, Lemoine), Manganosalze, $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Cr^{\cdot\cdot}$-, Ce-, Th-, Er-Salze, NaF (Jorissen und Reicher), Brom (Roloff), Alkohol, Palladiumpulver und andere feinverteilte Metalle (Sulc), Uransalze (Seekamp) und Uranylsalze (Bruner und Kozak und Boll). Landau, Berthelot und Gaudechon wiesen nach, daß dabei kein Zusammenhang zwischen der Radioaktivität

des Uranyls und der Photoaktivität der Oxalsäure besteht. Nach Mathews und Dewey soll die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional den angewandten Uransalzmengen (als Katalysatoren) sein.

Die Reaktion mit Uranyl wird von Bruner und Kozak als ein Fall reiner Lichtkatalyse charakterisiert. Diese Erklärung scheint etwas gezwungen. Als Katalysator bezeichnet man meist einen Körper, der, in sehr winzigen Mengen angewandt, einen chemischen bzw. photochemischen Prozeß stark beeinflußt. Hier ist das aber nicht der Fall. Das Uranylsalz (Sulfat oder Nitrat) wird in großen Mengen, die bisweilen denen der Oxalsäure gleich sind, angewandt, so daß von nur einer Katalyse hier schwerlich die Rede sein kann. Vielmehr muß man annehmen, daß wir es hier mit der Zersetzung des Uranyloxalatkomplexes zu tun haben. Ist die Konzentration der Oxalsäure geringer als die des Uranyls, so treten sofort verschiedene Komplikationen auf.

Weinsäure.

Die Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure zersetzt sich in Gegenwart von O_2 folgendermaßen (Kailan, Benrath):

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow CO_2 + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH\!\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \end{array} \text{(Glyoxylsäure)} + \begin{array}{l} C\!\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{array} \\ | \\ C\!\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{array} \end{array} \text{(Glyoxal)}$$

Ein Zusatz von Brom wirkt beschleunigend.

Nach Euler und Ryd zersetzt sich die Weinsäure in CO_2 und reduzierende Substanzen. Uransalze wirken beschleunigend, Eisensalze dagegen nicht.

Es ist anzunehmen, daß sich im Primärstadium der Photolyse CO_2 und $CH(OH):CH(OH)$ bilden und daß letzteres durch Sauerstoff stufenweise weiter oxydiert wird. Nach Volmar bilden sich in der Gasphase 66% CO_2, 10% CO, 21% H_2.

Zitronensäure.

Die Zitronensäure oder Oxytrikarballylsäure spielt in der photographischen Technik eine hervorragende Rolle. Sie findet bei dem Lichtpausverfahren, bei Herstellung von Emulsionen und Entwicklern usw. ausgedehnte Verwendung. Aus diesem Grunde ist es wichtig, ihre photochemischen Eigenschaften näher kennen zu lernen. Sie zersetzt sich in ihrem Primärstadium nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ |\ \ \diagup OH \\ C\langle \\ |\ \ \diagdown COOH \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow 3\,CO_2 + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow 3\,CO_2 + CO + H_2 + C_2H_6 .$$

Ist Sauerstoff zugegen und werden Eisensalze als Katalysatoren verwendet, so wird der als Zwischenstufe sich bildende Alkohol zu Azeton oxydiert (Benrath).

Mandelsäure.

Die Mandelsäure oder Phenylglykolsäure zersetzt sich folgendermaßen (Benrath):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow CO_2 + H_2 + C_6H_5C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{array} \text{ (Benzaldehyd)}$$

Ghosh und Narayanmurti haben die Zersetzung von Mandelsäure in Gegenwart von Methylenblau und Uranylsalzen bei Wellenlängen 436, 366, 334, 313 und 254 $m\mu$ untersucht und einen komplizierten Verlauf gefunden.

Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure zersetzt sich folgendermaßen (Kailan):

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}COOH \\ | \\ CH_2\text{—}COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \text{Propionsäure + Brenzweinsäure} \\ \text{+ Buttersäure usw.} \end{array}$$

Nach Farkas und Wansbrough-Jones zerfällt die wäßrige Lösung der reinen Säure in 91% CO_2 und 9% C_2H_6, sie gibt dabei sehr wenig Kondensationsprodukte. Das Natriumsuccinat zersetzt sich viel komplizierter. In alkalischer Lösung kann auch H_2 entstehen. Ob der Zerfall der reinen Säure in der Weise vor sich geht, daß gleichzeitig die beiden CO_2-Molekeln nach dem Schema losgerissen werden:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = 2CO_2 + C_2H_6 \text{ (Aethan)},$$

oder allmählich unter Zwischenbildung von Propionsäure nach dem Schema

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CO_2 + CH_3CH_2COOH \text{ (Propionsäure)}$$

und deren weiterer Zersetzung, ist noch nicht bekannt.

Mit H_2O erhält man $C_2H_5OH + HCOOH$. Die Quantenausbeute wurde von Farkas bestimmt. Auch Pierce und Morey haben sich mit dieser Reaktion beschäftigt.

Brenzweinsäure.

Die Brenzweinsäure, d. h. die Methylbernsteinsäure, zersetzt sich auf folgende Weise (B.—G.):

$$\begin{matrix} CH_3\text{—}CH\text{—}COOH \\ | \\ CH_2\text{—}COOH \end{matrix} \longrightarrow CO_2 + \text{versch. Prod.}$$

Malonsäure.

Die Malonsäure zersetzt sich nach Berthelot und Gaudechon und nach Kailan nach folgendem Schema:

$$CH_2\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow CO_2 + CH_3COOH.$$

Diese Zersetzung haben auch Pierce, Morey, Volmar untersucht. Coster und Henderson haben gezeigt, daß sich die Monoalkylmalonsäuren im Sonnenlicht, Röntgenlicht und Hg-Licht auf unbekannte Weise zersetzen; dabei bilden sich aus $C_nH_{2n+1}CH(COOH)_2$ keine Fettsäuren unter CO_2-Abspaltung. Pierce, Leviton und Noyes haben den Befund von B.-G., daß die Zersetzung der reinen Säure ausschließlich in Bildung von CO_2 und CH_3COOH besteht, bestätigt und die photokatalytische Wirkung von $UO_2^{\cdot\cdot}$-Salzen untersucht. Ghosh und Mitarbeiter meinen, daß sich aus $UO_2^{\cdot\cdot}$-Salzen und Malonsäure labile photoaktive Komplexe bilden.

Maleinsäure.

Die Maleinsäure $\begin{matrix} H\text{—}C\text{—}COOH \\ \| \\ H\text{—}C\text{—}COOH \end{matrix}$ zersetzt sich in (B.-G.): CO_2 und verschiedene Produkte.

Milchsäure.

Die Milchsäure zersetzt sich folgendermaßen (B.-G., Henri und Landau):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow CO_2 + CH_3C\langle\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}.$$

Nach Euler und Lindberg und nach Burns soll die Zersetzung nach dem Schema:

$$CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow CO_2 + CH_3CH_2(OH)$$

verlaufen; in geringen Mengen bilden sich CO, Aldehyd, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Dieser Verlauf stellt nach unseren Anschauungen den Primärvorgang dar. Weiter bilden sich noch Azetaldehyd und Ameisensäure. Die Eisensalze sind von Einfluß (Benrath).

Nach B.-G. zerfällt Ca-Lactat in CO, H_2, CH_4, C_2H_6. Die Zersetzung haben Baudisch, Mangold, Williams, den Abbau von Milchsäure, Brenztraubensäure, Stärke, Glykogen, Inulin, Dextrin, Amylose und Amylopektin im Hg-Licht haben Lieben, Löwe, Bauminger untersucht.

Äpfelsäure.

Die Äpfelsäure oder Oxybernsteinsäure zersetzt sich auf folgende Weise (Kailan, Benrath):

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow 2\,CO_2 + CH_3 \cdot C\,OH + H_2\,.$$

α-Phenylmilchsäure

gibt bei Zersetzung Azetophenon (Benrath):

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\begin{cases}(OH)\\(C_6H_5)\end{cases} \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array} + CO_2 + H_2.$$

Brenztraubensäure.

Die Brenztraubensäure zersetzt sich nach folgendem Schema (Dirscherl):

$$CH_3COCOOH \rightarrow CO_2 + CH_3CHO.$$

α-Valeriansäure

zersetzt sich nach Dirscherl in Butyroin.

Lävulinsäure.

Die Lävulinsäure oder 4-Pentanonsäure zersetzt sich auf komplizierte Weise (B.-G.):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow CO_2 + \text{versch. Prod.}$$

Die Lävulinsäure in sterilisierter wäßriger Lösung wird in Propionsäure und andere, noch nicht sicher bestimmte Produkte gespalten (C.-S.) (1907):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + \text{und andere Produkte.}$$

Adadurow, Jour. russ. phys. ch. Ges. **84**, 142 (1931).
Allmand und Reeve, Jour. Chem. Soc. **129**, 2834, 2852 (1926).
Anderson und Robertson, Jour. Amer. Ch. Soc. **47**, 718 (1925).
Bacon, Chem. Zentralb. I, 620 (1911).
Baly, Heilbronn und Barker, Jour. Ch. Soc. **119**, 1025 (1921).
Bates und Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 2438 (1927).
E. Baur und Rebmann, Helv. chim. Ac. **5**, 221 (1922); Zeit. phys. Ch. **111**, 314 (1924).
O. Baudisch, Bioch. Z **103**, 59 (1920).
A. Benrath, Zeit. phys. Ch. **74**, 115 (1910); Ann. Chem. **382**, 272 (1911).
D. Berthelot und H. Gaudechon, C. R. **150**, 1690 (1910); **151**, 418, 1349 (1910); **153**, 383 (1911); **153**, 262 (1911); **157**, 333 (1913); **158**, 1791 (1914); **152**, 262, 376 (1911); Travaux Scient., Paris (1917).
J. Bolin, Zeit. phys. Ch. **87**, 490 (1914).
Boll, C. R. **156**, 1891 (1913).
Bredig, Zeit. phys. Ch. **13**, 358 (1894).
Bruner und Kozak, Zeit. Elektroch. **17**, 354 (1911).
Burns, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 3168 (1929).
Büchi, Zeit. phys. Chem. **111**, 269 (1924).
B. Dain und Pusenkin, Russ. Jour. ph. Ch. **4**, 478 (1933).
N. Dhar und Mitarb., Jour. phys. Ch. **29**, 926 (1925); Zeit. anor. Ch. **134**, 172 (1924); **269**, 123 (1932).
W. Dirscherl, Hoppe-Seyler Zeit. physiol. Ch. **219**, 177 (1933).
Duclaux, C. R. **103**, 1010 (1886).
H. Euler und Mitarb., Zeit. phys. Ch. **84**, 371 (1913); Zeit. physiol. Ch. **71**, 311 (1911); Bioch. Zeit. **39**, 410 (1912); **51**, 97 (1913).
Farkas, Zeit. phys. Ch. **23**, 89 (1933).
Farkas und Wansbrough-Jones, Zeit. phys. Ch. **18**, 124 (1932).
Fay, Jour. Amer. Ch. Soc. **18**, 289 (1896).
J. Ghosh und Mitarb., Indian. Jour. Ch. Soc. **4**, 353 (1927); Zeit. phys. Ch. **29**, 236 (1935).
E. Gorin und H. Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2042 (1934).
Hansen, C. R. **145**, 564 (1907).
Henri und Mitarb., C. R. **154**, 1261 (1912); **152**, 535 (1911); **155**, 503 (1912); **158**, 181 (1914).
Henderson, Proc. Roy. Soc. Edinb. **48**, 20 (1927—8).
Herr und Noyes, Jour. Amer. Ch. Soc. **50**, 2345 (1928).
F. Jaeger, Kon. Ak. Wetens. Amst. 342 (1911).
Jorissen und Reicher, Zeit. phys. Ch. **13**, 142 (1899).
A. Kailan, Wien. Monatsh. **34**, 1209 (1913); **41**, 310 (1920); Zeit. phys. Ch. **95**, 237 (1920); Ber. Ber. **59**, 2493 (1926).
Kapp, Jour. Ch. Soc. **59** (1904).
M. Karschulin, s. Plotnikow, Strahlentherapie **49**, 339 (1934).
Kunz-Krause und Mannicke, Chem. Zentralbl. 1036 (1921).
Landau, C. R. **156**, 1894 (1913).
G. Lemoine, Chem. Zentralbl. 1190 (1921).
Lemoine, C. R. **112**, 936, 992, 1124 (1891).
F. Lieben, Löwe und Bauminger, Bioch. Zeit. **271**, 209 (1934).
Mangold und Williams, Zeit. ang. Ch. **36**, 456 (1923).
H. Mathews und Dewey, Jour. of phys. Chem. **17**, 211 (1913); Chem. Ztg. **36**, 1275 (1912).
E. Müller und H. Hentschel, Ber. Ber. **59**, 1854 (1926).

C. Neuberg, Bioch. Zeit. 13, 300 (1908); **29**, 279 (1910); **39**, 158 (1912).
Noyes und Koupermann, Jour. Amer. Ch. S. **45**, 1398 (1923); **48**, 2856 (1926); **50**, 2345 (1928).
Norrish und Kirkbride, Far. Soc. **27**, 469 (1931).
Pierce und Morey, Jour. Amer. Ch. Soc. **54**, 467 (1932).
Pierce, Leviton und Noyes, Jour. Amer. Ch. Soc. **51**, 80 (1929).
Ramsperger und Porter, Jour. Amer. Ch. Soc. **48**, 1267 (1926).
Roloff, Zeit. phys. Ch. **13**, 320 (1894).
Rudberg, Zeit. Phys. **24**, 947 (1924).
Scagliarini und Saladini, Gaz. Chim. ital. **53**, 135 (1923).
Sernagiotto, Phys. Ber. 1428 (1920).
Sulc, Zeit. phys. Ch. **28**, 720 (1899).
Taylor und Bates, Jour. Amer. Ch. Soc. **48**, 2840 (1926).
Vallot, C. R. **125**, 857 (1897); Zeit. phys. Ch. **31**, 162 (1899).
Volmar, C. R. **180**, 1172 (1925); **176**, 742 (1923).
H. de Vries, Zeit. phys. Ch. **31**, 142 (1899).
C. van der Ziel, Zeit. ph. Ch. **20**, 385 (1933); Proc. Ak. Amster. **35**, 91 (1932).

Photolyse der Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen sollen nach Andresen im Licht auf folgende einfache Weise zerfallen:

$$RN : NX + H_2O = ROH + HX + N_2.$$

Der Primärvorgang besteht nach unserer Photovalenztheorie in der Sprengung des Moleküls in R, N und H, wobei die wahrscheinlichsten Rekombinationen R—H und N_2 sind.

Da es sehr viele Diazoverbindungen gibt, verläuft also eine große Zahl photochemischer Reaktionen nach diesem einfachen Schema. Von ihnen seien nur die angeführt, die sich entweder durch ihre besondere Lichtempfindlichkeit auszeichnen oder praktische Verwendung finden.

Als ein sehr lichtempfindlicher Körper hat sich das Diazokarbazol erwiesen.

Verschiedene Substituenten wirken verschieden auf die Lichtempfindlichkeit. Sie wird z. B. durch Chlor und die Nitrogruppe in o-Stellung erhöht; in der p-Stellung wirkt die Nitro-Gruppe schwächer und in m-Stellung fast gar nicht. Die Methyl-Gruppe wirkt in o-Stellung am stärksten. Je mehr Atome im Kern substituiert sind, desto labiler und lichtempfindlicher ist der Körper (Ruff und Stein). Manche Diazoverbindungen sind fast ebenso lichtempfindlich wie Chlorsilber (West). Da die Diazoverbindungen die Eigenschaft besitzen, mit Aminen und Phenolen lichtechte Farbstoffe zu bilden, so können sie zur Herstellung von photographischen Kopien benutzt werden.

Stellt man z. B. auf einem mit Diazokarbazol getränkten Papier Kopien her und entwickelt sie mit Phenolen oder Aminen, so erhält

man braunviolette positive Lichtbilder. Dies rührt daher, daß an den belichteten Stellen die Diazoverbindung zersetzt wird und mit dem Entwickler nicht zu reagieren vermag (Ruff und Stein, Andresen, Green, Cross und Bevan).

Die Tribromdiazobenzolsalze zersetzen sich in wäßriger Lösung rasch in Tribromphenol und Stickstoff. In alkoholischen und essigsauren Lösungen ergeben sie Anisole und Phenetole (Orton, Coates und Burdett).

A. Feer (1889) war der erste, der die Diazoverbindungen zur Herstellung der photographischen Kopien verwendete. Er imprägnierte im Dunkeln das Papier mit einem Gemisch von Diazosulfosäuresalz ($RN : NSO_3Me$) und Phenolkali oder aromatischen Aminen. An den vom Licht getroffenen Stellen bildet sich ein unlöslicher Azofarbstoff. Beim Waschen wird das Gemisch an den unbelichteten Stellen ausgewaschen, und man erhält ein gefärbtes Negativ.

Green, Cross und Bevan haben die Diazoverbindungen des Primulins und der Thioamidbasen verwendet (Patent 1890). Primulin stellt einen gelben Farbstoff dar, der durch Verbindung von Paratoluidin mit Schwefel und weitere Sulfurierung hergestellt wird. Auch Liesegang arbeitete mit dem Primulin. Diese Verbindungen sind sehr lichtempfindlich.

Die diazotierte o-Amidosalizylsäure in alkalischer Lösung (KOH, NH_4OH, Na_2CO_3) wird im Lichte rot. Ein damit getränktes Papier ist lichtempfindlich und gibt rote Lichtbilder, die mit Eisenchlorid, Bleiazetat, Kobaltnitrat und anderen Salzen getont werden können (M. Schoen).

In der letzten Zeit sind von der Firma Kalle, Bieberich am Rhein, nach Patenten von Kögel unter dem Namen »Ozalidpapiere« sehr schöne Papiersorten für Kopienherstellung mit trockener Ammoniakentwicklung in den Handel gebracht worden. Einen schönen zusammenfassenden historischen Bericht über die Entwicklung dieser Frage gibt Eder (Z. wiss. Photogr. **33**, 1 (1934).

Von Wolf wurde die Kinetik des Diazoessigesters mit Bestimmung der Quantenausbeute bei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Verschiedene andere Forscher, wie Ruff, Stein, Hantzsch, Eggert, Schröter, Seyewetz, Ramsperger, Feldmann, Mounier usw., haben die Zersetzung von Azo- und Diazo-Verbindungen untersucht; hier sei nur auf die Literatur hingewiesen. Nach Norrish und Kirkbride besteht das Spektrum von CH_2N_2 (Beginn bei 471 mμ) aus dem prädissoziierten Gebiete bis 320 mμ (diffuse Banden) mit einem Maximum bei 325 mμ. Von 420 mμ bis 265 mμ überlagert sich ein Kontinuum mit einem Minimum bei 300 mμ. Der Primärzerfall scheint nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} = CH_2 + N_2$$

zu erfolgen. Sekundär entstehen weiter C_2H_4, C_3H_6, C_2H_6 und Pyrazolderivate $C_4H_8N_2$, $C_3H_6N_2$ (vgl. auch Ramsperger, der das Azoisopropan untersucht hat). Fukushima, Horio und Ohmori fanden, daß sich bei der Zersetzung von Azobenzol in Gegenwart von ZnO Hydrazobenzol bildet. Die erste Photolyse der Diazoverbindungen führte Curtius im Jahre 1908 aus.

Die von Eggert und Schröter untersuchten Photolysen von diazotiertem 2,1-aminonaphthol-4-sulfosaurem-Na und von p-Aminodiphenylaminsulfat:

O — N ≡ N (SO_3Na) und NH — N — SO_3H / N

ergaben eine Ausbeute von 35%, die von Lichtintensität, Wellenlänge, Konzentration, Temperatur, Aggregatform unabhängig war. Die Röntgenbestrahlung ergab keine N_2-Entwicklung, sondern eine Graufärbung. Von M. Horio wurde die Spektralempfindlichkeit verschiedener Diazokopierpapiere studiert (s. S. 211). Von M. Horio und Yamashita wurde die Kinetik des Zerfalls dieser Verbindungen unter Zugabe von inneren Lichtfiltern zwecks Prüfung der Verteilungsformel (s. S. 341) untersucht.

Lumol- und Illuminolverbindungen.

Von S. Sakuraj wurden verschiedene Verbindungen der Lumol- und Illuminolreihe, weiter Salze von Tetrazoverbindungen des Diamidodiphenyls und Diazoverbindungen des Diamidodiphenylamins auf ihre Lichtempfindlichkeit und sensibilisierende Wirkung untersucht. Die letztgenannte Klasse von Verbindungen ist besonders lichtempfindlich.

Andresen, Phot. Korresp. (1895).
Bevan, Chem. News **62**, 280 (1890).
Burdett, Proc. Ch. Soc. **21**, 108.
Coates, Proc. Ch. Soc. **21**, 108.
Cross, Chem. News **62**, 280 (1890).
Curtius, Ber. Ber. **41**, 3168 (1908).
Eder, Handb. Photogr. Bd. 4, Teil 2 (1926).
J. Eggert und Schröter, Zeit. Elektroch. **34**, 602 (1928); Zeit. wiss. Photogr. **28**, 1 (1931).

A. Feer, D. R. P. **53**, 455 (1899).
Feldmann, Zeit. phys. Ch. **12**, 449 (1931).
Fukushima, Horio und Ohmori, Jour. Soc. Ch. Ind. Japan **35**, 398 (1932).
Green, Chem. News **62**, 280 (1890).
A. Hantzsch und Martin, Ber. Ber. **34**, 2506 (1912).
M. Horio, Jour. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 322 (1934).
M. Horio und Yamashita, Zeit. wiss. Photogr. **33**, 273 (1935).
Kirkbride und Norrish, Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 119 (1933).
G. Kögel, Zeit. wiss. Photogr. **24**, 216 (1927); D. R. P. 376385; 379998; 381551; 383510; 386433; 422972.
G. Kögel und Steigmann, Zeit. wiss. Photogr. **24**, 18 (1927).
R. Liesegang, Photoch. Studien I, 45 (1894).
Ramsperger, Jour. Amer. Ch. Soc. **50**, 123 (1928); **49**, 912 (1927); Proc. Ak. Nat. Sci. **13**, 849 (1927).
Orton, Proc. Ch. Soc. **21**, 108; Phot. Jour. **45**, 225 (1905).
Ruff und Stein, Ber. Ber. **34**, 1668 (1912).
S. Sakuraj, Bull. Inst. ph. ch. Res. **11**, 681, 711 (1932) (Tokyo).
W. Schröter, Zeit. wiss. Phot. **28**, 1 (1930).
M. Schoen, Phot. Mitt. **37**, 263; D. R. P. 111416 (1899).
Seyewetz und Mounier, C. R. **186**, 953 (1928).
West, Phot. Mitt. 302 (1885).
Wolf, Zeit. phys. Ch. **17**, 46 (1932).

Nitroverbindungen und Ester der Salpetersäure.

Die aliphatischen Nitrokörper gehen allem Anschein nach vorübergehend in eine labile Form über gemäß der Gleichung $RCH_2NO_2 \longrightarrow RCH{:}NOOH$. Ein H-Atom wird dabei abgespalten. Die Photochemie der Nitroverbindungen ist noch sehr wenig untersucht.

Mesonitroanthrazen wird im Lichte fluoreszierend und gibt Azetaldehyd (Battegay, Brandt und Moritz).

Methylnitrit CH_3NO_2 und Äthylnitrit $C_2H_5NO_2$ } geben Sauerstoff ab (Baudisch).

Amylnitrit $C_5H_{11}NO_2$ zersetzt sich nach Tyndall lebhaft unter Bildung von leuchtenden Wolken.

Methylnitrat CH_3NO_3 und andere Nitrate geben freien Sauerstoff (Baudisch).

Äthylnitrat $C_2H_5NO_3$ (Salpeterester) wird im Licht gelb (Senebier).

β-Caryophyllen-Nitrosit.

E. Kremers (1899) war der erste, der auf die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindung im roten Lichte aufmerksam machte. Nach Mitchell beginnt die Absorption bei 680 mμ. Nach Hoffmann ist der Zerfallmechanismus der folgende:

$$3\beta{-}C_{15}H_{24}N_2O_3 \rightarrow N_2 + C_{15}H_{24} + C_{15}H_{24}N_2O_4 + C_{15}H_{24}N_2O_5.$$

Die Quantenausbeute im roten Lichte (680 mμ) in bezug auf die N_2-Bildung ist gleich 38% und in bezug auf die Zersetzung der ganzen Molekel 137%.

Nitrozellulose.

Nitrozellulose stellt ein Gemisch verschiedener Salpetersäureester der Zellulose dar. Ihre Eigenschaften sind vom Grad der Nitrierung stark abhängig. Die langsame Zersetzung in NO, HNO_3 usw. wird durch Salze, Säuren und besonders durch Licht, vor allem ultraviolettes, beschleunigt (Guilbaud). Die sogenannten Weichmachungsmittel begünstigen diesen Prozeß noch mehr. Ein Nitrozellulosefilm z. B. vergilbt im Sonnenlicht erst nach Monaten. Nach Zusatz von Rizinusöl, Trikresylphosphat usw. genügen schon einige Wochen dazu; er wird spröde, brüchig, unlöslich in Azeton, Essigäther usw. Im Licht der Quarzlampe erfolgt dieser Prozeß schon in etwa 20—25 Minuten. Die Photolyse ergibt N_2, N_2O, NO, CO, CO_2 (Guilbaud). Die Nitrozellulose fluoresziert, je nach der Art des zugesetzten Weichmittels, ganz verschieden (W. Münziger).

Die reine Zellulose ist sehr hochmolekular und stellt nach Staudinger Fadenketten (auch Stabmolekeln genannt) von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ von etwa 400 mμ Länge und 0,7—0,8 mμ Durchmesser dar. Diese Ketten können sich mitunter parallel lagern und erhalten dadurch manche optische Eigenschaften, die sonst nur den kristallinischen Körpern eigen sind.

Alle rauchlosen Pulver, die verschiedene Nitroverbindungen darstellen, zersetzen sich unter Entwicklung von N_2 (Berthelot und Gaudechon, Custis).

Dinitro-3,5-toluol-p-methylnitramin.

In alkoholischer Lösung und im Sonnenlicht zersetzt sich diese Verbindung teilweise in Dinitro-3,5-monomethyltoluidin, wobei eine Nitrogruppe abgespalten wird (Reverdin).

$$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2N{<}^{NO_2}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2NH{:}CH_2$$

Trinitrotoluol.

Trinitrotoluol (Trotyl) wird im Sonnenlicht braun (Krauz und Turek, vgl. Wiechert und Donat, Schultz und Ganguly).

Aromatische Nitrokörper.

Die aromatischen Nitrokörper spalten den Sauerstoff meist nicht ab, sondern verwenden ihn für eine innere Oxydation. So entstehen

Oxyverbindungen, Nitrosoverbindungen usw. Manche von diesen Reaktionen gehören in das Kapitel der inneren Umlagerungen. Mitunter können die inneren Oxydationen sehr kompliziert sein. So bildet z. B. Nitrobenzylalkohol $NO_2C_6H_5CH_2OH$ durch innere Oxydationsprozesse folgende Körper: Nitrosobenzaldehyd NOC_6H_4CHO, o-Nitrobenzaldehyd $NO_2C_6H_4CHO$, Anthranil $C_6H_4\langle \overset{N}{\underset{CH}{|}} \rangle O$ und ein Gemisch verschiedener Säuren (Sachs-Hilpert, Bamberger).

Bamberger, Ber. Ber. **51**, 600 (1918).
Battegay, Brandt und Moritz, Bull. Soc. Chim. Franc. 915 (1922).
O. Baudisch, Ber. Ber. **45**, 1732, 1771 (1912); **49**, 1162 (1916).
Custis, Jour. Frankl. hist. **184**, 870 (1917).
R. Hoffmann, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 1894 (1934).
Guilbaud, C. R. **161**, 212 (1915).
E. Kremers, Pharm. Arch. **2**, 273 (1899).
Krauz und Turek, Zeit. Schieß- und Sprengst. **20**, 49 (1925).
Mitchell, Jour. Chem. Soc. 323 (1928).
W. Münziger, Chem. Zeitg. **56**, 851 (1932).
Sachs und Hilpert, Ber. Ber. **37**, 3427 (1903).
Schultz und Ganguly, Ber. Ber. **58**, 702 (1928).
F. Reverdin, Bull. Soc. Chim. Fr. **13**, 485 (1913); Jour. prakt. Chem. **88**, 90 (1913).
J. Senebier, Chem. Wirk. des Lichtes (1785).
Staudinger, Kautschuk und Zellulose, Berlin (1932). Zeit. Elektrochem. **40**, 434 (1934); vgl. K. Meyer und van der Wyk, ebd. S. 448.
Tyndall, Jahresber. Chem. 108 (1868).

Verschiedenes.

Thiokohlensäureäthylesterchlorid.

Diese Verbindung, frisch hergestellt, zerfällt nach Berthoud und Porret autokatalytisch. Dimethylanilin wirkt als starker Katalysator.

Benzoyloxanthronyl.

In einer Nitrotoluollösung zersetzt sich diese Verbindung im Licht sehr leicht auf unbekannte Weise (Scholl und Hähle).

Azetylchloraminobenzol.

Die Kinetik der photochemischen Zersetzung dieser Verbindung in Benzol und Alkohol haben Mathews und Williamson untersucht. Sie fanden eine Nachwirkung.

Amine.

H. Emeléus und Taylor haben die Zersetzung von Methylamin in H_2, C_2H_6, N_2 und nicht flüchtige, flüssige Produkte und die Zersetzung anderer Amine untersucht.

Essigsäuremethylester.

Die Hydrolyse von Essigsäure-Methylester soll durch ultrarote Strahlen beschleunigt werden (Rideal und Hawkins).

Anilin.

Anilin zerfällt im Sonnenlicht bei Abwesenheit von O_2 und oxydierenden Körpern in Ammoniak, Benzol und Azophenin, dessen Zusammensetzung die folgende ist: $C_6H_2(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$.

Methylanilin zersetzt sich schwerer, und Dimethylanilin fast gar nicht (H. Gibbs).

Aminosäuren.

Die Aminosäuren spalten Ammoniak ab (Neuberg):

$$NH_2CH_2COOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + NH_3.$$

Harnstoff.

Harnstoff zerfällt im Quarzlichte in 7% CO_2, 65% H_2, 28% CH_4, in wäßriger Lösung in 16% CH_4, 84% H_2. In der Lösung findet man NH_3, $(NH_4)_2CO_3$. (B.—G.).

Amino- und Amido-Verbindungen

Nach Rao, Pandalai und Dhar sollen diese Verbindungen im Sonnenlichte in Gegenwart von TiO_2 und ZnO als Photokatalysatoren NH_4NO_2 und andere Nitroverbindungen ergeben. Mit anderen Worten heißt das, daß eine Nitrifikation des Bodens auch ohne Bakterien möglich ist. Vgl. auch Dhar, Tandon und Mukerji, die die Oxydation der Ammoniumsalze untersucht haben.

Glykokoll.

Bei Bestrahlung von Glykokoll mit dem ultravioletten Licht einer Quarzlampe entsteht NH_3, Glykolsäure, CO. Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktion wurde durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Primär scheint der Vorgang nach dem Schema: $CH_2NH_2COOH + H_2O = CH_2OHCOOH + NH_3$ zu verlaufen. (Henri, Weissmann und Hirschberg).

Dihydrocarvon erleidet in alkoholischer Lösung eine Hydrolyse (C.-S.) (1908).

Carvon verwandelt sich dagegen in Harz und kampferähnliche Verbindungen (C.-S.).

Auch Kampfer erleidet eine Hydrolyse (C.-S.).

Die Halogenverbindungen lassen sich im Licht hydrolysieren. Sie

könnten auch in die Kapitel über Chlor, Brom usw. eingereiht werden, weil allem Anschein nach die Halogene die photoaktive Komponente sind.

Äthylbromid.

Das Äthylbromid zerfällt auf folgende Weise (Benrath):

$$C_2H_5Br + H_2O = C_2H_5OH + HBr.$$

Brombenzol.

Brombenzol ergibt HBr und Phenol (Benrath).

$$C_6H_5Br + H_2O = C_6H_5OH + HBr.$$

Sulfanilsäure.

Die Sulfanilsäure bildet Anilin und H_2SO_4 (Benrath):

$$C_6H_4(NH_2)SO_3H + H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + H_2SO_4.$$

Benzylchlorid.

Benzylchlorid bildet Benzylalkohol und HCl (Benrath):

$$C_6H_5Cl + H_2O = HCl + C_6H_5OH.$$

Jodostarin.

Das als Kropfmittel in der Medizin verwendbare Jodostarin ist ein Dijodid der Taririnsäure, das im sichtbaren Lichte Jod nach der Gleichung:

$$CH_3(CH_2)_{10}CJ : CJ(CH_2)_4COOH \rightleftarrows CH_3(CH_2)_{10}C \vdots C(CH_2)_4COOH + J_2$$

abspaltet und ein Lichtgleichgewicht darstellt, das von beiden Seiten erreicht wird. Wie die Untersuchungen von Baur und Mitarbeitern gezeigt haben, ist bei den beiden Teilreaktionen das Jod die photoaktive Komponente. Bei der ersten tritt es als Sensibilisator, bei der zweiten als die Reaktionskomponente auf. Deshalb verschiebt sich das Gleichgewicht in Chloroformlösung mit der Veränderung der Lichtintensität nicht. Diese Reaktion hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Jodwasserstoffoxydation, die durch das J_3'-Ion sensibilisiert wird. Zugleich stellt sie uns einen bisher noch nicht untersuchten Fall eines reinen Lichtgleichgewichts dar, bei dem der eine Teilvorgang eine reine Lichtkatalyse und der andere eine reine Lichtreaktion ist. Unter Bezugnahme auf die entsprechenden Gleichungen in Teil III kann man auch für diesen Fall die Gleichungen identisch ableiten. Eine weitere, ins einzelne gehende Untersuchung dieses interessanten Falles wäre nur erwünscht. Im Grunde ist diese Reaktion mit der Photolyse von Dijodäthylen $CHJ : CHJ = CH \vdots CH + J_2$, die auf Seite 549

näher beschrieben ist, wesensverwandt. Es wäre von Interesse, den kinetischen Mechanismus der beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen. Vielleicht würde man auch hier eine den Bromadditionsgleichgewichten (s. S. 513) ähnliche Gleichgewichtsklasse vorfinden, die durch Art und Größe der an den dreifachen Bindungen hängenden Radikale reguliert wird.

E. Baur, Helv. Chim. Acta **18**, 1149 (1935).
A. Benrath, Ann. Chem. **382**, 22 (1911).
D. Berthelot und Gaudechon, C. R. **151**, 478 (1910).
A. Berthoud und Porret, Helv. Chim. Acta **16**, 439 (1933).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **41**, 1071, 1928 (1933).
N. Dhar, S. Tandon und Mukerji, Indian Jour. **12**, 67 (1935).
H. Emeléus und Taylor, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 3370 (1931).
H. Gibbs, The Philipine Jour. Sci. 5 A, 419 (1911).
Henri, Weissmann und Hirschberg, C. R. **198**, 464 (1934).
Mathews und Williamson, Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 2574 (1924).
C. Neuberg, Bioch. Zeit. **13**, 300 (1908); **29**, 279 (1910); **39**, 158 (1912).
S. Rao und Pandelai, Indian Jour. Ch. Soc. **11**, 623 (1934).
S. Rao und Dhar, id. S. 617.
Rideal und Hawkins, Jour. Chem. Soc. **117**, 1288 (1920); [vgl. Taylor, Jour. Ind. Eng. Ch. **13**, 77 (1921)].
Scholl und Hähle, Ber. Ber. **56**, 318 (1923).

V. Photochemische Oxydationen.

Sehr viele organische Körper werden im Licht in Gegenwart von Sauerstoff oxydiert. Man kann diese Prozesse in eine große Klasse der »photochemischen Oxydationen« einordnen. Die Wirkung kann entweder durch reinen Sauerstoff, durch O_3, H_2O_2 oder durch den Sauerstoff, der bei der photochemischen Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen gebildet wird, erfolgen.

Am geeignetsten erscheinen für diesen Zweck die chromsauren Salze der Alkalien oder des Ammoniums ($K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4). Im Licht zerfallen diese Salze in Gegenwart von organischen oxydablen Substanzen unter Bildung von im Wasser unlöslichem braunem Chromchromatsalz und freiem Sauerstoff, der den vorhandenen organischen Körper oxydiert. Nimmt man Ammoniumchromate, so bildet sich bei der Zersetzung auch noch freies Ammoniakgas NH_3, das für Synthesen verwendet werden kann (s. S. 575).

Es ist verständlich, daß wir auch andere oxydierend wirkende Körper für unsere Zwecke verwenden können; sie müssen sich nur mit möglichst wenig Komplikationen in den Reaktionsverlauf einfügen und nur als Sauerstoff lieferndes Material dienen.

Diese Oxydationen können, je nachdem welcher Stoff als photo-

chemisch aktive Komponente auftritt, entweder durch das von dem oxydablen Körper selbst oder durch das von dem Katalysator oder dem Sauerstoff oder dem sauerstoffhaltigen Körper absorbierte Licht bewirkt werden. Je mehr aktive Komponenten im Spiel sind, desto komplizierter ist der Mechanismus der Reaktion. Auch auf die Zusammensetzung der sich bildenden Oxydationsprodukte kann das Eintreten anderer Komponenten von Einfluß sein.

Jodoform CHJ_3 z. B. wird durch blaues und violettes Licht oxydiert. Aktive Komponente ist hier das Jodatom. Alkohol wird durch ultraviolettes Licht oxydiert, falls Sauerstoff als Hilfskomponente auftritt. Nimmt man aber $K_2Cr_2O_7$, so wird durch das von $K_2Cr_2O_7$ absorbierte blauviolette Licht die Oxydation zu Aldehyd bewirkt. Die Säuren werden durch ultraviolettes Licht zersetzt. Bei Zusatz von Uranylsalz erfolgt die Zersetzung im sichtbaren Licht mitunter unter Bildung anderer Produkte.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Oxydation von Methan geht unter Bildung von CO_2, H_2O und verschiedenen Kondensationsprodukten vor sich (Landau, Ciamician, Silber). Die höheren Paraffine oxydieren sich zu Fettsäuren und Estern. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Oxydation auch im Dunkeln. Ob in beiden Fällen die Produkte dieselben sind, bleibt noch zu prüfen (Berthelot, Gaudechon, Gray, Grüss u. and.). Das Diisobutyl $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ wird im Licht in Gegenwart von O_2 zu einer Verbindung $C_9H_{22}O_5$ von unbekannter Struktur oxydiert (Boedtker). Auch die gesättigten Zykloverbindungen, wie Zyklohexan u. a. lassen sich, freilich recht langsam, oxydieren. Die Uranylsalze beeinflussen diese Prozesse schwach (Aloy und Valdiquié, s. S. 769).

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Azetylen, Äthylen, Zyan.

Azetylen ergibt bei der Oxydation mit O_2 im Hg-Licht Oxalsäure und etwas Aldehyd (Livingston). Nach Mecke soll der Vorgang viel komplizierter verlaufen, indem noch Polymerisierungen, Anlagerungen, Kondensierungen usw. stattfinden.

Nach Berthelot und Gaudechon erfolgt die Azetylenoxydation vollständig nach dem Schema: $2\,C_2H_2 + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O$. Ähnlich verhält sich auch Äthylen und Zyan: $C_2N_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + N_2$.

Rubren.

Rubren, dessen Strukturformel die folgende ist:

C_6H_5 C_6H_5

C = C

C_6H_5 C_6H_5

wurde von Moureu, Dufraisse und Dean hergestellt. Es stellt einen roten Körper dar, der stark gelb fluoresziert und in Gegenwart von O_2 im Lichte unter Bildung eines farblosen Peroxyds von der Formel:

C_6H_5 C_6H_5

C=C

C_6H_4—O—O—C_6H_4

oxydiert.

A. Schoenberg hat diese Reaktion näher untersucht. Wird Thiosinamin zugesetzt, so bleicht der Körper sehr langsam aus. Man erhält dasselbe Verhalten wie bei der Kombination von Chlorophyll + Isomylamin (Gaffron) (vgl. S. 193). Von Bowen und Steadman wurde die Oxydation kinetisch untersucht. Die Quantenausbeute ist variabel, wie aus der Tabelle 98 zu ersehen ist. Lösungsmittel Benzol.

Tabelle 98.

Wellenlängen in mμ		546	436	366
Quantenausbeuten in %	2,6	91	95	92
bei Konzentrationen	0,96	97	108	100

Mit den Lösungsmitteln ändert sich die Quantenausbeute sehr stark, wie aus der Tabelle 99 zu ersehen ist. Die Wellenlänge ist hier gleich 546 mμ.

Tabelle 99.

Lösungsmittel	C_6H_6	CS_2	Anisol	Benzaldeh.	Nitrobenz.	Anilin	Chinolin
Konzentration	1,30	0,74	0,37	0.45	0,38	0,34	0,41
Quantenausbeute in %	100	64	53	38	0,6	0,1	0,2

Lösungsmittel	Phenol	Nitrometh.	Jodbenzol	Resorcin	p-Toluolnitril
Konzentration	0,9	0,7	0,8	1,07	0,8
Quantenausbeute in %	82	100	85	88	91

Es scheint, daß das Lösungsmittel auch stark desaktivierend wirken kann.

Aloy und Valdiquié, Bull. Soc. Ch. **37**, 1135 (1925).
Bäckström, Medd. Vet. Ak. **6**, Nr. 15, 16 (1927).
Berthelot und Gaudechon, C. R. **150**, 1690 (1910); **155**, 521 (1912).
E. Boedtker, Bull. Soc. Chim. **17**, 369 (1915).
J. Bowen und Steadman, Journ. Chem. Soc. 1098 (1934).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **46**, 422 (1913).
H. Gaffron, Bioch. Zeit. **264**, 260 (1933); Ber. Ber. **60**, 755, 2229 (1927); **68**, 1409 (1935).
Gray, Amer. Pat. 1158205 (1925).
Grüss und Mitarb., Ber. Ber. **53**, 987 (1920); Zeit. ang. Ch. **33**, 291 (1920).
Landau, C. R. **155**, 403 (1912).
R. Livingston, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 3909 (1931).
Ch. Moureu, Dufraisse und Dean, C. R. **182**, 1440 (1926).
A. Schoenberg, Ann. Ch. **518**, 29 (1935); Ber. Ber. **67**, 633, 1404 (1933).

Aldehyde, Alkohole, Ketone usw.

Formaldehyd.

Das käufliche Formalin ist eine 40 proz., wäßrige Lösung von Formaldehyd. In Gegenwart von Sauerstoff oxydiert sie sich im Lichte zu Ameisensäure:

$$H{-}C\begin{matrix}{\nearrow}O\\ \searrow H\end{matrix} + O \longrightarrow H{-}C\begin{matrix}{\nearrow}O\\ \searrow OH\end{matrix}.$$

Formaldehyd mit Oxalsäure gibt geringe Mengen eines gummiartigen Produktes (C.-S.). Nach Inghilleri soll sich dabei Sorbose $C_6H_{12}O_6$ bilden.

Findet die Oxydation in Gegenwart von $FeCl_3$ oder $Fe(NO_3)_3$ mit verd. HNO_3 statt, so bildet sich Glyoxal $HCO \cdot HCO$.

Vermutlich erfolgt anfangs eine Polymerisation zu Glykolaldehyd, der weiter zu Glyoxal oxydiert wird (A. Benrath).

Diese Beispiele stellen einfache Oxydationen dar, in denen der photochemisch aktive Sauerstoff oder die entsprechenden Katalysatoren das Molekül an schwachen Stellen angreifen und oxydieren. Eine Spaltung der Molekel durch das von ihr selbst absorbierte Licht geht in diesen Fällen nicht voran; denn sonst müßten in den Endprodukten CO (gegebenenfalls CO_2), H_2 und gegebenenfalls H_2O erscheinen.

Mit KNO_2 ergibt Formaldehyd das formhydroxamsaure Kalium (Baudisch, s. S. 712). Wird aber $MgNO_2$ genommen, so entstehen 50% N_2, 25% N_2O, 13% CO_2, 7% CO. Der Reaktionsmechanismus ist also in Gegenwart von Mg ein ganz anderer.

Azetaldehyd.

Azetaldehyd wird zu Essigsäure oxydiert (Chastaing).

$$CH_3 \cdot HCO + O \longrightarrow CH_3COOH.$$

Auch in diesem Falle erfolgt keine Molekelspaltung, sondern eine ein-

fache Oxydation. Auch in Gegenwart von $FeCl_3$ bildet sich Essigsäure:

$$CH_3COH + 2\,FeCl_3 + H_2O = CH_3COOH + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl.$$

(Benrath). Bowen und Tietz haben die Kinetik der Oxydation durch O_2 im Gaszustand untersucht und gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Aldehydkonzentration, der Quadratwurzel aus der Lichtintensität und unabhängig vom O_2-Druck ist. Ähnlich verhält sich die Reaktion in Lösungen von Hexan und Eisessig. Den Reaktionsmechanismus haben noch Kuhn, Meyer, Raymond, Willstätter, Haber, Bodenstein, Bäckström untersucht. Mit KNO_2 bildet sich Essigsäure und Azethydroxamsäure.

Andere Aldehyde.

Heptaldehyd oxydiert sich bei Bestrahlung mit Licht von 313 bis 254 mμ auf komplizierte Weise, indem er viele Zwischenstufen durchläuft. (Bäckström.)

Zitronellal.

Zitronellal oxydiert sich im Licht und durchläuft dabei eine Reihe von Zwischenreaktionen, die Sernagiotto untersucht hat.

```
CH3—C=CH2                              CH3—C=CH2                               CH3—CH—CH3
     |                                      |                                        |
    CH2                                     CH                                       CH
O\       \                  ——→            /  \                     ——→             /  \
H/ C|     |CH2     es erfolgt eine   (OH)HC|    |CH2     verwandelt sich      OC|    |CH2
   |      |        Ringschließung          |    |        nach Umlagerung        |    |
 H2C\    /CH2      und Umlagerung       H2C\    /CH2     und Oxydation       H2C\    /CH2
     CH                                     CH                                       CH
     |                                      |                                        |
    CH3                                    CH3                                      CH3
 Zitronellal                           Isopulegol                                 Menthon
      \
 es erfolgt eine
   Oxydation
          CH3—C(OH)—CH3
                |
             CH(OH)                                           COOH
                 \                                               \
        HOOC|     |CH2             ——→               HOOC|        |CH2
            |     |          weiter gespalten            |        |
         H2C\    /CH2         und oxydiert            H2C\       /CH2
              CH                                            CH
              |                                             |
             CH3                                           CH3
     Dioxyzitronellsäure                          β-Methyl-adipinsäure
```

Außerdem bilden sich noch andere Produkte, wie Heptylsäure, β-Methylhexenylsäure, β-Methylcapronsäure, Essigsäure und Azeton.

Methylalkohol.

In Gegenwart von Wasser und Sauerstoff wird Methylalkohol zu Ameisensäure oxydiert. Als Zwischenstufe bildet sich Wasserstoffperoxyd H_2O_2 (H. Gibbs).

$$CH_3OH + 3\,O \longrightarrow HCOOH + H_2O_2.$$

Diese Bildung kann man dadurch erklären, daß der frei werdende Wasserstoff sich auf Grund der Ostwaldschen Regel der ursprünglichen Bildung von Zwischenprodukten unmittelbar mit dem Sauerstoff zu H_2O_2 verbindet. Da die Temperatur der Versuche nicht hoch ist, so wird H_2O_2 nicht zersetzt, wie z. B. im Falle der Bildung von H_2O_2 bei der Knallgasbildung. Dhar und Sanyal haben die Oxydation in starkem Sonnenlicht verfolgt. Bei der Oxydation mit neutralem $K_2Cr_2O_7$ bildet sich nur Aldehyd und $Cr(OH)_3$ (Plotnikow, s. S. 578).

Intermediär bildet sich Formaldehyd; in Gegenwart von Chinon, H_2O_2 erfolgt die Oxydation rascher. In Gegenwart von $FeCl_3$ bildet sich nach Benrath H_2CO, HCl, $FeCl_2$.

Äthylalkohol.

Äthylalkohol wird in Gegenwart von Sauerstoff zu Azetaldehyd und weiter zu Essigsäure oxydiert. Die Gegenwart von verd. HNO_3 und $Fe(NO_3)$ beschleunigt den Prozeß (Benrath). Man kann die Oxydation sehr gut durch Bichromatsalze bewirken (Plotnikow, s. S. 578), wobei sich nur Aldehyd bildet. Die Oxydation durch Sauerstoff in starkem Sonnenlicht haben Dhar und Sanyal untersucht.

$$CH_3CH_2OH + O \longrightarrow CH_3COH \longrightarrow CH_3COOH.$$

Es bilden sich auch Glyoxal, Glyoxylsäure und Ameisensäure.

Toluol und p- oder m-Xylol wirken auf die Oxydation beschleunigend (C.-S.).

Amylenhydrat

oxydiert in Gegenwart von $FeCl_3$ zu Azeton und Azetaldehyd:

$$C_2H_5C(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3} + 2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CH_3C\langle{}^{O}_{H} + H_2O\,.$$

Amylalkohol.

Amylalkohol wird durch Sauerstoff im Licht zu Valeriansäure und Wasserstoffperoxyd oxydiert (Jorissen, Richardson und Fortley, Bacon).

$$2\,C_5H_{11}OH + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,C_4H_9COOH + 2\,H_2O_2.$$

Bei dieser Oxydation ist derselbe Mechanismus wie bei der Methylalkoholoxydation anzunehmen. Toluol und p- oder m-Xylol wirken auf die Oxydation beschleunigend.

Glyzerin.

Glyzerin oxydiert sich in neutraler Lösung zu Glyzerinaldehyd (Glyzerose) und in alkalischer Lösung zu β-Akrose (H. Bierry, Henri und A. Ranc).

$$1.\ CH_2OHCHOHCH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_2(OH)CH(OH)C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

$$2.\ 2\,C_3H_6O_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O\,.$$

Nach Ciamician und Silber soll ein Zusatz von m-Xylol die Oxydation durch Sauerstoff beschleunigen.

Mannit.

Mannit und p-Xylol liefern CO_2 + Mannose + Säuren + p-Xylylsäure (C.—S., 1913).

Glukose.

Glukose und m-Xylol liefern CO_2 + Glykoson + saure Produkte (C.-S., 1913).

Die Glukose wird nach Ghosh und Mukerji in Gegenwart von H_2O_2 und kolloidaler Wolframsäure stark oxydiert.

Hydrazin.

Die Hydrazinoxydation wird durch Ferrizyanid sensibilisiert (Gilbert).

Äthyläther.

Äthyläther oxydiert in Gegenwart von Sauerstoff zu Azetaldehyd und Essigsäure; dabei bildet sich noch Wasserstoffperoxyd:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 + 2\,O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O_2 + CH_3COH.$$

Nach Clower kann vorübergehend auch Ätherperoxyd entstehen. Eine Bildung von freier Kohlensäure konnte nicht festgestellt werden (Chastaing, Jorissen, Richardson, Bacon und Fortley). Man kann sich vorstellen, daß der intramolekulare und auch der freie Sauerstoff photochemisch aktiv sind. Durch die Erschütterung der Molekel erfolgt ihre Spaltung in zwei gleiche Teile, wobei diese in statu nascendi durch den freien Sauerstoff angegriffen und oxydiert werden. Es muß sich in beiden Fällen ursprünglich Azetaldehyd bilden, der weiter teilweise zu Essigsäure oxydiert wird. Der bei der Spaltung der Molekeln frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoff nach der Ostwaldschen Regel zu Wasserstoffperoxyd, das, da die Temperatur des Versuches nicht hoch ist, nicht zersetzt wird.

In Gegenwart von $FeCl_3$ bilden sich nach Benrath $CH_3CH(OH)Cl$, HCl, $FeCl_2$ und andere Produkte.

Azeton.

Azeton wird in Gegenwart von HNO_3 (verdünnt) und $Fe(NO_3)_3$ durch Sauerstoff oxydiert (Benrath).

Die Oxydationsprodukte sind Formaldehyd und Essigsäure (C.-S., 1913):

$$CH_3COCH_3 + O_2 \longrightarrow H_2CO + CH_3COOH.$$

Es ist anzunehmen, daß der Primärvorgang in einer Abspaltung von CH_3 und weiterer Bildung von Essigsäure und Azetaldehyd besteht.

Zyklohexanon.

Zyklohexanon liefert bei der Oxydation Adipin- und Kapronsäure (C.—S., 1913):

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CO & \end{matrix} + O \longrightarrow CH_3(CH_2)_4COOH + \begin{matrix} CH_2CH_2COOH \\ | \\ CH_2CH_2COOH \end{matrix} \quad \text{(Adipinsäure).}$$

An der CO-Stelle erfolgt eine Ringsprengung, wobei ein Teil zu Kapronsäure, der andere noch weiter zu Adipinsäure oxydiert wird.

α-Methylzyklohexanon.

α-Methylzyklohexanon liefert Ameisensäure, Önanthsäure, Adipinsäure und Azetylvaleriansäure (C.-S., 1913).

$$\begin{matrix} & CO & \\ H_2C & & CH{-}CH_3 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} + O \longrightarrow CHOOH + CH_3(CH_2)_5COOH + \begin{matrix} CH_2CH_2COOH \\ | \\ CH_2CH_2COOH \end{matrix}$$

$$+ CH_3CO(CH_2)_4COOH \text{ (Azetylvaleriansäure).}$$

Vermutlich erfolgt anfangs an der CO-Stelle eine Ringsprengung unter Bildung von Azetylvaleriansäure und Önanthsäure; teilweise wird diese Sprengung von der Lostrennung der CH_3-Gruppe begleitet. Die letztere oxydiert sich zu Ameisensäure und der Rest zu Adipinsäure.

β-Methylzyklohexanon

liefert eine Heptylsäure $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2COOH$ (C.-S., 1913).

γ-Methylzyklohexanon

liefert Pimelinsäure $HOOC(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2COOH$, Heptylsäure und ein Lakton (C.-S., 1913).

Methylheptenon

liefert CO_2, Azeton, Ameisensäure, Essigsäure, Lavulinsäure und ein Öl (C.-S., 1913).

$$(CH_3)C : CH \cdot CH_2CH_2CO(CH_3) + O_2 \longrightarrow$$
$$(CH_3)C(OH)CH(OH)CH_2CO(CH_3) \text{ (Ketonglykol)} \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2C(OH)COCH_2CH_2COCH_3 \text{ (Oxydiketon)} +$$
$$HOOCCH_2CH_2COCH_3 + CH_3—CO—CH_3.$$

Ameisensäure, Essigsäure und CO_2 sind als Produkte der weiteren Spaltung der Lävulinsäure oder eventuell des Azetons anzunehmen.

Chloroform.

Das Chloroform $CHCl_3$ wird im Licht durch den vorhandenen Luftsauerstoff zu Phosgen $COCl_2$ oxydiert. Da Chloroform als ein Anästhetikum verwendet wird und Phosgen ein starkes Gift ist, so muß Chloroform sorgfältig vor Zersetzung geschützt werden (Biltz, Adrian). Praktisch wird dieser Schutz durch Zusatz von (etwa 1—2%) Alkohol erzielt. Ebenso verhindern Spuren von Schwefel die Oxydation (Allain, Dott). Bei Abwesenheit von Sauerstoff soll das sichtbare Licht auf $CHCl_3$ keine Wirkung ausüben (Schoorl und van der Berg).

Das Reinigen von $CHCl_3$ erfolgt durch mehrmaliges Ausfrieren. Der Mechanismus der Zersetzung hängt stark von der Lichtintensität und der Belichtungsdauer ab. Im tropischen Licht geht die Zersetzung wahrscheinlich nach dem Schema vor sich: 1. $CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$, 2. $COCl_2 = CO + Cl_2$, 3. $Cl_2 + CHCl_3 +$ Feuchtigkeit $=$ HCl und andere Produkte. Es konnte auch die Bildung von CO_2Cl_2 (Dichlorcarbonperoxyd), Hexachloräthan und einem amorphen braunen Pulver unbekannter Zusammensetzung festgestellt werden. Eingehend mit der Oxydation von $CHCl_3$ haben sich Chatterji, Dhar, Clover, Kailan beschäftigt (vgl. S. 494).

Bromoform.

Bromoformlösung zersetzt sich im Licht unter Bildung von Br_2, HBr, CBr_4, H_2O, CO und CO_2. Der Reaktionsmechanismus ist kompliziert und noch nicht bekannt (Schoorl und van der Berg).

Jodoform.

Jodoform ist im Dunkeln im festen Zustand und in organischen Lösungsmitteln beständig. Im Licht zersetzt es sich in Gegenwart von Sauerstoff unter Jodausscheidung in CO, CO_2, H_2O. Beim Verdunkeln dauert die Zersetzung mit geringerer Geschwindigkeit fort.

(Über die Kinetik der Zersetzung und Literatur vgl. S. 540).

Auch die Vaselinegemische von Jodoform zersetzen sich im Licht

und färben sich dabei orangerot (van Aubel). Die antiseptische Wirkung kann durch die Jodausscheidung erklärt werden. Im Lichte wird sie vergrößert. Um den Jodoformgeruch von Händen oder Gegenständen zu entfernen, ist es ratsam, sie am Licht mit Petroleum oder Benzol zu waschen.

Äthyljodid und andere Verbindungen.

Die Oxydation von Methyljodid haben Bates und Spence untersucht und gefunden, daß zuerst eine Spaltung erfolgt; danach werden die freien Radikale oxydiert. Bates, Spence und Jones haben die Oxydation von Äthyljodid untersucht und den Verlauf kinetisch verfolgt. Es bildet sich Äthylalkohol, Azetaldehyd und Jod. (Vgl. Emschwiller.) Thompson und Kellaud haben die Oxydation von Zinkäthyl untersucht. Die Photolyse von Äthyljodid haben B. Norton, Iredale, West und Paul untersucht (vgl. S. 549 und S. 788).

Chlor- und Bromwasserstoff.

Chlor- und Bromwasserstoffgas werden unter dem Einfluß der äußersten ultravioletten Strahlen in Gegenwart von Sauerstoff oxydiert (H. Thiele).

Adrian, Jour. Chem. Soc. **83—84**, 596 (1903).
Allain, Phot. Arch. 348 (1896).
Bacon, Philippine Jour. Sci. **5**, 281 (1910) (Manila).
O. Baudisch, Ber. Ber. **46**, 124 (1913); **49**, 1176 (1916); **48**, 1776 (1917); **44**, 1009 (1911).
Bates und Spence, Jour. Amer. Ch. Soc. **53**, 1689 (1931); Far. Soc. **27**, 414 (1931).
Bäckström, Zeit. phys. Ch. **25**, 99 (1934).
A. Benrath, Jour. prakt. Ch. **86**, 336 (1912); **72**, 220 (1905).
H. Bierry, Chem. Ztg. **35**, 333 (1911).
Biltz, Schutz d. Chloroforms vor Zersetzung (1892).
M. Bodenstein, Preuß. Ak. 73 (1931); Zeit. phys. Ch. **12**, 151 (1931).
Bowen und Tietz, Jour. Chem. Soc. 234 (1930).
Chastaing, Ann. chim. phys. **11**, 145 (1877).
K. Chatterji und Dhar, Zeit. anorg. Ch. **191**, 155 (1930).
K. Ciamician und Silber, Ber. Ber. **46**, 1158 (1913).
Clower, Jour. Amer. Ch. Soc. **45**, 3133 (1923); **44**, 1107 (1922).
N. Dhar, Proc. Ak. Wett. Amst. **23**, 1074 (1921).
N. Dhar und Sanyal, Jour. phys. Ch. **29**, 926 (1925).
Dott, Phot. Arch. 348 (1896); Pharm. Jour. 249 (1896).
Emschwiller, C. R. **192**, 799 (1931).
J. Ghosh und Mukerji, Indian Jour. Ch. Soc. **6**, 321 (1929).
H. Gibbs, Philippine Jour. **7**, 57 (1912) (Manila).
Gilbert, Jour. ph. ch. **35**, 3611 (1931).
Henri und Ranc, C. R. **154**, 1261 (1912).
Inghilleri, Zeit. phys. Ch. **71**, 105 (1910).
Iredale, Jour. phys. Chem. **33**, 290 (1927).
Jones und Bates, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2285 (1934).

Jorissen, Jahrb. Phot. 378 (1898); Jour. Pharm. 59 (1897).
A. Kailan, Wien. Monatsh. **38**, 537 (1917).
Kuhn und Meyer, Naturwiss. **16**, 1028 (1928).
C. Neuberg, Bioch. Zeit. **13**, 305 (1908).
B. Norton, Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2294 (1934).
Raymond, Jour. phys. chim. **28**, 216 (1931).
Richardson und Fortley, Zeit. phys. Ch. **15**, 505 (1894); **22**, 650 (1897); Jour. Ch. Soc. **51** (1891).
Rowell und Russel, Jour. Chem. Soc. **127**, 1900 (1925).
N. Schoorl und van der Berg, Pharm. Weekbl. **43**, 218 (1906); **42**, 297 (1905).
Sernagiotto, Gaz. chim. ital. **45**, 81 (1915).
H. Thiele, Zeit. angew. Ch. **22**, 2472 (1913).
Thompson und Kellaud, Jour. Chem. Soc. 756 (1933).
West und Paul, Far. Soc. **28**, 688 (1932).

Aromatische Verbindungen.

Auch bei der Oxydation der Verbindungen dieser Klasse müssen wir zwei Arten von Lichteinwirkung unterscheiden: 1. die direkte auf den Benzolkern mit darauffolgender Sprengung und Oxydation der Teile und 2. die Einwirkung des Sauerstoffs als photochemisch aktiver Komponente auf die schwächsten Stellen (Seitenketten, CO-Gruppen usw.) der Benzolverbindung mit darauffolgender Oxydation dieser ohne Ringzerstörung. In den meisten Fällen werden wir es mit der zweiten Art der Oxydation zu tun haben. Was den inneren Mechanismus dieser Sauerstoffwirkung anbetrifft, so nehmen einige Forscher an, daß hier eine direkte Oxydation vorliegt, andere, daß sich dabei intermediär Peroxydverbindungen bilden. die sich weiter zersetzen. Bekanntlich hängt die Bildung von Zwischenverbindungen sehr von den Versuchsbedingungen ab, insbesondere von der Temperatur. In manchen Fällen konnte man die Peroxydverbindungen isolieren.

In einzelnen Fällen wurde H_2O_2 nachgewiesen. Die Bildung des H_2O_2 kann entweder als Ergebnis der Zersetzung der Peroxydverbindung oder der direkten Verbindung des naszierenden Wasserstoffs mit Sauerstoff angesehen werden.

Enthält die Seitenkette Doppelbindungen, CO-Gruppen usw., so kann eine Sprengung an diesen Stellen stattfinden und zur Entstehung einer Reihe anderer Endprodukte Anlaß geben. Außerdem ist noch die Bildung verschiedener Polymerisations-Additionsprodukte, der sogenannten harzigen Produkte, denkbar.

Eine Anhäufung der Methyl- und Nitro-Gruppen wirkt auf die Oxydation fördernd (H. Suida). In Gegenwart von Phosphor erfolgen die Oxydationen viel leichter. Man vermutet, daß dabei zuerst O_3 entsteht, das weiter stark oxydierend wirkt.

Benzol C_6H_6.

Nach den eben angeführten Anschauungen müßte es dem Sauerstoff sehr schwierig sein, das Benzol anzugreifen, da ja alle Stellen des Ringes gleich sind und keinen Anlaß zum Angreifen geben. Das Molekül selbst könnte aber durch das von ihm absorbierte Licht derart stark erschüttert werden, daß eine Ringsprengung erfolgt, was bisher nicht festgestellt wurde. Ciamician und Silber sowie Suida konnten keine Autooxydation des Benzols im Licht erzielen. Bancroft fand, daß sich bei der Photooxydation durch Ozon Oxalsäure $(COOH)_2$, durch H_2O_2 Oxalsäure und Phenol bilden. Ähnlich wirkt der Zusatz von Phosphor in Gegenwart von O_2. Somit erfolgt, wenn nicht bei Photolyse, so doch bei Oxydation eine Sprengung des Ringes.

Leeds (1881) berichtet über die Bildung von Phenol $C_6H_5(OH)$ unter dem Einflusse des starken Sonnenlichtes und des naszierenden Sauerstoffs. Möglicherweise wurde diese Oxydation durch die Gegenwart verschiedener Verunreinigungen, wie z. B. Thiophen verursacht. Eine Photolyse des reinen Benzols konnte nicht nachgewiesen werden. Die Absorption beginnt bei 270 mμ bis 220 mμ (Bandenspektrum), wodurch dann auch die Fluoreszenz erregt wird. Von 220 mμ bis 205 mμ hat man das Prädissoziationsgebiet, und bei 205 mμ beginnt das Kontinuum (Henri).

Nitrobenzol als Oxydator.

Nach Vecchiotti und Zanetti erfolgen folgende Oxydationen:

$C_6H_5NO_2$ + Naphthalin $\longrightarrow$ β-Naphthol.

$C_6H_5NO_2$ + Toluol $\longrightarrow$ Benzoesäure, p-Amidophenol, Anilin, Azoxybenzol.

$C_6H_5NO_2$ + Zimtsäure $\longrightarrow$ Benzoesäure, Azoxybenzol, o-Oxyazobenzol, Benzanilid.

Nach Vecchiotti und Piccini erfolgt die Oxydation von Anilin nach folgendem Schema:

$$C_6H_5NO_2 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NO + C_6H_5N\begin{cases}H\\OH\end{cases},$$

$$C_6H_5N\begin{cases}H\\OH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}(OH)(1)\\(NH_2)(4)\end{cases},$$

$$C_6H_5N\begin{cases}H\\OH\end{cases} + C_6H_5NO \rightarrow \underset{\substack{\| \\ O}}{C_6H_5N} : N\text{—}C_6H_5 + H_2O,$$

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{C_6H_5N} : N\text{—}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N : \underset{(1)}{N}\text{—}\underset{(2)}{C_6H_4(OH)}.$$

Phenol C_6H_5OH.

Unreines Phenol wird im Licht bei Luftzutritt und Feuchtigkeit gerötet (Kohn und Fryer). Die Fichtenholzreaktion (Fichtenholz + verd. Phenol + ($KClO_3$ + HCl)-Gemisch) erfordert auch Lichtzutritt, um die charakteristische Blaufärbung zu geben (Tommasi).

P. Freer und H. Gibbs untersuchten die Photooxydation von Phenol, ohne nennenswerte Erfolge zu erzielen.

Phenylmethyläther (Anisol) wird im Licht nicht gefärbt.

β-p-Nitrophenol wird im Sonnenlicht rot, das α-Salz nicht (Barker).

Äthylbenzol.

Äthylbenzol gibt im Licht Azetophenon, Ameisensäure und in geringen Mengen Benzoesäure (C.-S., 1913):

$$C_6H_5C_2H_5 + O \longrightarrow HCOOH + C_6H_5COCH_3 + C_6H_5COOH.$$

Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß anfangs die Seitenketten angegriffen und derart oxydiert werden, daß sich Azetophenon und Wasser bilden. Weiter wird eine CH_3-Gruppe abgespalten und zu Ameisensäure oxydiert; der Rest bildet Benzoesäure.

$$1.\quad C_6H_5CH_2CH_3 + O \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + H_2O.$$

$$2.\quad C_6H_5COCH_3 + 3\,O \longrightarrow C_6H_5COOH + CHOOH.$$

Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd.

Bei tiefen Temperaturen (— 70⁰) bildet sich bei der Oxydation im Licht oberhalb 300 mμ als Zwischenkörper ein Peroxyd, das Benzoylhydroperoxyd (H. Suida). Bei gewöhnlichen Temperaturen erhält man Benzoesäure. Der Temperatureinfluß auf diese Oxydation ist gering (Kailan). Die Oxydation durch Sauerstoff im Licht ist sehr kompliziert und von den Versuchsbedingungen stark abhängig. Benzol und Toluol z. B. verzögern im Dunkeln und beschleunigen im Licht, m-Xylol hemmt stets ganz; Phenole wirken schwächend; die Reaktion ergibt eine Nachwirkung und hat einen großen Temperaturkoeffizienten. (Kothard, Watson, Sudborough, Narayana.)

Von Bäckström und Mitarbeitern wurde die Quantenausbeute sehr groß gefunden. Die Messungen wurden von 366 bis 254 mμ ausgeführt. Es bildet sich eine Peroxydsäure, die sich sekundär mit dem Aldehyd nach der Formel

$$C_6H_5COOH + C_6H_5CHO = 2\,C_6H_5COOH$$
$$\quad\diagdown O$$

vereinigt. Der Mechanismus der Reaktion ist sehr kompliziert. Die photochemische Aktivität beginnt schon bei 366 mμ. De Hemptinne hat gefunden, daß die Absorption im sichtbaren Teil beginnt und aus

einem Bandenspektrum besteht. Bei 270 mμ beginnt die Prädissoziation. Bis dahin werden die Moleküle angeregt und dementsprechend oxydiert oder kondensiert. Von 270 mμ beginnt der Zerfall in C_6H_6 und CO nach dem Schema $C_6H_5CHO = C_6H_6 + CO$.

Der o-Nitrobenzaldehyd verhält sich ähnlich, indem sich o-Nitrobenzoesäure bildet (Kailan).

$$C_6H_4(NO_2)C\langle{}^{O}_{H} + O \longrightarrow C_6H_4(NO_2)COOH.$$

W. Jorissen und W. Ringer haben die Oxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid untersucht. Die Reaktion soll in folgenden Phasen verlaufen:

1. $C_6H_5COH + O_2 = C_6H_5COOH + O$.
2. $(CH_3CO)_2O + O = (CH_3CO)_2O_2$ (Peroxyd).
3. $(CH_3CO)_2O_2 + 2\,C_6H_5COOH = (C_6H_5CO)_2O_2 + 2\,CH_3COOH$. Benzoylperoxyd

Ähnlich verhält sich Propionaldehyd.

Die ersten Photooxydationen wurden von Wöhler und Liebig (1832), dann von Schönbein (1858), Chastaing (1877), Erlenmeyer (1894) und hierauf von Engler und Wild, Nef, Michael, Baeyer und Williger u. a. ausgeführt.

Röntgen- und Ra-Strahlen sollen ohne Einfluß auf diese Oxydation sein.

Toluol.

Bei der Oxydation von Toluol bildet sich Benzaldehyd, das weiter zu Benzoesäure oxydiert wird (C.-S., 1913):

$$C_6H_5CH_3 + O \longrightarrow C_6H_5COH \longrightarrow C_6H_5COOH.$$

Toluol ist schwer oxydabel; Wasser wirkt beschleunigend, Pyrogallol ebenfalls. Als Zwischenprodukt entsteht H_2O_2 und irgendein anderes Peroxyd. Es bildet sich auch Benzaldehyd, aber nicht als Zwischenprodukt (Kothard, Sudborough, Watson, Narayana).

Mit Anthrachinon gemischt, oxydiert Toluol zu Benzoesäure auch im Sonnenlicht (John); ein zweijähriges Belichten des Wasser-Toluol-Gemisches ergab 70% Benzoesäure, 28% Ameisensäure und 2% Oxalsäure (Kailan).

Xylole.

Nach Ciamician und Silber oxydiert sich:

1. Para-Xylol zu Ameisensäure, p-Toluylsäure und Terephthalsäure:

$$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\bigcirc}} + O \rightarrow HCOOH + C_6H_4CH_3COOH + C_6H_4(COOH)_2.$$

Diese Verbindung zeigt eine besonders hohe Oxydationsgeschwindigkeit (H. Suida).

2. Meta-Xylol oxydiert sich zu meta-Toluylsäure, Isophthalsäure:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + O \longrightarrow C_6H_4CH_3COOH + C_6H_4COOH.$$

3. Ortho-Xylol oxydiert sich zu o-Toluylsäure:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + O \longrightarrow C_6H_4CH_3COOH.$$

Nitro-Kohlenwasserstoffe wirken auf diese Oxydation beschleunigend. Mit ihrer Hilfe lassen sich Aldehyde als Zwischenprodukte isolieren (H. Suida). Das soll nach ihm deshalb geschehen, weil die Nitrokörper gelb gefärbt sind, die ultravioletten Strahlen aufhalten und den Zwischenstufenprodukten die Möglichkeit geben, sich zu bilden (innere Lichtfiltermethode).

Terephthalaldehyd.

Terephthalaldehyd ist bei Lichtausschluß sehr beständig. Am Licht, in Gegenwart von O_2, oxydiert er zu $^2/_3$ zu Terephthalaldehydsäure und zu $^1/_3$ zu Terephthalsäure.

$$\underset{C{\lt}^{O}_{H}}{\overset{C{\lt}^{O}_{H}}{\bigcirc}} + O \longrightarrow \underset{C{\lt}^{O}_{H}}{\overset{COOH}{\bigcirc}} \longrightarrow \underset{COOH}{\overset{COOH}{\bigcirc}}$$

Wirksam sind die violetten und ultravioletten Strahlen (H. Suida).

Inden

ergibt bei Oxydation im Licht Phthalsäure und harzige Produkte (C.-S., 1913).

$$C_6H_4{\lt}^{CH}_{CH_2}{\gt}CH + O_2 \longrightarrow C_6H_4{\lt}^{COOH}_{COOH} + \text{harzige und andere Produkte.}$$

Es ist anzunehmen, daß der Primärvorgang in der Spaltung des Moleküls an der Doppelbindung unter Lostrennung einer CH-Gruppe besteht. Beide Teile müssen oxydieren; das Ergebnis ist die Phthalsäure. Es müßte eigentlich noch Formaldehyd und gegebenenfalls Ameisensäure entstehen. Statt dessen erhalten wir eine Reihe anderer,

ebenfalls harziger Produkte. Vermutlich erfolgt hier noch eine Polymerisation und Addition.

Naphthalin.

Naphthalin ändert sich nicht; dagegen oxydiert Tetrahydronaphthalin größtenteils zu Homophthalsäure; es bilden sich harzige Produkte und geringe Mengen von Phthalsäure (C.-S., 1913).

$$C_{10}H_{12} \text{ (Tetrahydronaphthalin)} + O \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} CH_2COOH \\ COOH \end{cases} + \text{andere Produkte.}$$

Der Mechanismus der Zersetzung ist noch unklar.

Wird dem Naphthalin Toluol, das relativ leicht oxydiert, zugegeben, so erfolgt nicht nur die Oxydation von Toluol zu Benzoesäure, sondern auch Naphthalin erleidet eine tiefgreifende Veränderung, indem verschiedene harzige Produkte entstehen, mitunter auch etwas Oxalsäure.

Anthrazen.

Anders als Naphthalin oxydieren Anthrazen und seine Derivate und Dihydroanthraze sehr leicht. Es entstehen Anthrachinon, Dihydrobianthron und harzige Produkte. Das Dianthrazen reagiert sehr träge (Meyer und Eckert).

Stilben.

Stilben wird im Sonnenlicht zu Benzaldehyd, dann zu Benzoesäure oxydiert (C.-S.).

Pyrrol.

Pyrrol oxydiert zu Succinimid und gibt dabei noch andere kristallisierende Verbindungen $C_{12}H_{14}N_2O_5$, Ammonsalze und verkohlte und teerartige Massen (C.-S., 1912, 1913).

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>N + O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>NH \text{ (Succinimid) und andere Produkte.}$$

Der Primärvorgang besteht in dem Angreifen des Wasserstoffes, der sich zu beiden Seiten des Stickstoffs befindet. Die Bildung der Ammonsalze deutet darauf hin, daß eine Sprengung des Ringes möglich ist.

Phenanthrenchinon.

Phenanthrenchinon ergibt bei der Photooxydation Diphensäure (Benrath und Meyer):

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—CO} \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—CO} \end{array} + O + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4\text{—COOH} \\ | \\ C_6H_4\text{—COOH} \end{array}$$

Der Sauerstoff greift die beiden CO-Gruppen an, zerreißt die Verbindung zwischen ihnen und oxydiert sie.

Die Versuche wurden in Toluol- und Xylol-Lösungen ausgeführt. Es bilden sich auch Benzoesäure und Toluylsäure. Die Verfasser sind der Ansicht, daß sich anfangs Additionsprodukte bilden, die weiter durch Sauerstoff angegriffen und oxydiert werden. Man kann aber annehmen, daß die Oxydation des Lösungsmittels für sich stattfindet. So lange die Additionsprodukte nicht isoliert werden, ist kein Grund vorhanden, ihre Existenz vorauszusetzen.

Dihydrocollidindikarbonsäuremethylester.

Dieser Ester oxydiert sich zu Kollidindikarbonsäuremethylester (C.-S., 1913).

$$H_2C_5(CH_3)_3(COOCH_3)_2N + O \longrightarrow C_5(CH_3)_3(COOCH_3)_2N.$$

Phenolphthalein.

Phenolphthalein wird im Licht in Gegenwart von O_2 zu dem roten Phenolphthalein oxydiert (Rossi).

Pyridin und seine Derivate.

Bei Belichtung mit Licht von 266 bis 254 mμ entsteht als Zwischenstufe ein Photopyridin, das mit aromatischen Aminen charakteristische Farbreaktionen ergibt (Freytag, Hlučka und Neudert). Nach Feigl und Anger soll das Photopyridin ein Ammoniumsalz des Enolglutaconaldehyds sein. Nicht nur reines Pyridin, sondern auch zahlreiche Pyridinderivate, wie Aminopyridine, Pyridincarbonsäuren usw. ergeben beim Ausbleichen das Photoprodukt. Die Reaktion erfolgt nur in Anwesenheit von O_2. Die Oxydation im Dunkeln, mit O_3 oder H_2O_2 ausgeführt, ergibt andere Produkte. Von Freytag wurden 18 primäre aromatische Amine auf Lichtempfindlichkeit geprüft; sie eigneten sich z. T. zur Herstellung farbiger Muster auf Baumwollgeweben.

A. Müller und Dorfman haben festgestellt, daß bei der Oxydation von farblosem 2-Benzylpyridin die Wirkung des kürzeren (265—248 mμ) und längeren (365—270 mμ) Ultravioletts verschieden ist. Im ersten Falle wird die Substanz gelbbraun und färbt sich mit den primären Amiden, im zweiten färbt sie sich nicht und wird im Lichte graugrün. Aus Papaverin entsteht unter denselben Verhältnissen Papaveraldin. Diese Reaktion hat eine physiologische Bedeutung.

Mesitylen.

Mesitylen oxydiert zu Mesitylensäure und Polykarbonsäure und gibt Spuren von Aldehydverbindungen (C.-S., 1913):

$$C_6H_3(CH_3)_3 + O \longrightarrow C_6H_3(CH_3)_2COOH + \text{andere Produkte.}$$

Über Oxydation durch Bichromat zu terpenartigen Produkten s. S. 578.

Pseudokumol.

Pseudokumol oxydiert zu zwei isomeren Xylilsäuren und gibt Spuren von Aldehyd und anderen Produkten (C.-S., 1903):

$$C_6H_3(CH_3)_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)_2COOH + \text{unbekannte Produkte.}$$

Kumol.

Para-Kumol bildet bei der Oxydation p-Kuminsäure I, Methovinylbenzoesäure II, α-Oxyisopropylbenzoesäure III (C.-S., 1912):

$$C_6H_4(C_3H_7)CH_3 + O \longrightarrow \overset{I}{C_6H_4(C_3H_7)COOH} + \overset{II}{C_6H_4C_3H_5COOH} + \overset{III}{(CH_3)_2C(OH)C_6H_4COOH}.$$

Chinon $C_6H_4O_2$.

Chinon oxydiert im Licht und wird braun (Wöhler).

Kreosot, Kresole und andere Verbindungen.

Kreosot färbt sich im Licht dunkel.

Die Photooxydation von Kresolen, Hydroxybenzoesäuren, Gentisinsäure, Anilin und seinen Derivaten untersuchten Freer und Gibbs; sie fanden dabei:

o-, m-, p-Kresol färben sich im Licht in Gegenwart von O_2 (die m-Verbindung am raschesten).

p-Kresolmethyläther bleibt farblos.

Salizylsäuremethylester	färben sich unter Oxydation
Salizylsäure und ihr Na-Salz	
m-Oxybenzoesäure und ihre Methyl- und Äthylester	
Hydrochinonkarbonsäure (Gentisinsäure) und ihre Ester	

p-Oxybenzoesäure und ihre Ester bleiben farblos.

Pinakolin.

Pinakolin wird anfangs durch das Licht in zwei Teile gespalten:

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CO-CH_3 \longrightarrow \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}=CH_2 + CH_3C\langle^{O}_{H};$$

Butylen Azetaldehyd

diese Produkte der Photolyse werden weiter durch den Sauerstoff auf folgende Weise oxydiert:

$$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} \text{ weiter zu } CH_3COOH_3,\ HCOOH,\ CO_2 \text{ und } CHOH$$

$$\text{und}\quad CH_3C\langle^{O}_{H} \text{ zu } CH_3COOH.$$

Die Bildung von CO_2 kann nur sekundärer Natur sein. Vermutlich bildet sie sich durch Photolyse von Säure.

Pulegon.

Pulegon gibt bei der Photooxydation Azeton I, β-Methyladipinsäure II, β-Methylglutarsäure III und eine Reihe verschiedener Zwischen- und Nebenprodukte (Sernagiotto).

$$\underset{\text{Pulegon: } (CH_3)_2C=C\langle\text{Ring: } H_2C,\ CO,\ H_2C,\ CH_2,\ CH(CH_3)\rangle}{} + O \longrightarrow \underset{\text{I}}{CH_3-CO-CH_3} + \underset{\text{II}}{HOOC-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH} + \underset{\text{III}}{HOOC-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COOH}$$

Die Sprengung des Moleküls erfolgt an zwei Stellen: an der Doppelbindung und an der CO-Gruppe. Durch den ersten Prozeß wird die obere Gruppe unter Bildung von Azeton abgetrennt, durch den zweiten wird der Ring gesprengt, und es bilden sich die oben genannten Säuren mit offener Kette. Die Einzelheiten sind noch nicht genügend geklärt.

Literaturübersicht zu aromatischen Verbindungen.

Bäckström und Mitarb., Medd. Vet.Ak. **6**, Nr. 15, 16 (1927); Far. Soc. **24**, 601 (1928); Jour. Amer. Ch. Soc. **49**, 1460 (1927); **51**, 90 (1929); Zeit. phys. Chem. **25**, 99 (1934); Jour. phys. Ch. **35**, 2530 (1931).

Bancroft, Chem. Ztg. **36**, 1273 (1912); Jour. phys. Ch. **16**, 556 (1912).
Baeyer und Williger, Ber. Ber. **30**, 1583 (1900).
Benrath und Meyer, Ber. Ber. **45**, 2707 (1912).
Chastaing, Am. Chim. phys. **11**, 194 (1877).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **46**, 417 (1913); **45**, 1540, 1390 (1912); **47**, 640 (1914); **34**, 2040 (1901); Ak. Linc. **20**, 673 (1912); **21**, 619 (1912).
Engler und Wild, Ber. Ber. **30**, 1677 (1897).
Erlenmeyer, Ber. Ber. **27**, 1959 (1894).
F. Feigl und V. Anger, Jour. prakt. Ch. **139**, 180 (1934).
P. Freer und H. Gibbs, Philippine Jour. Sci. **7**, 55, 79 (1912); Jour. phys. Ch. **16**, 709 (1912).
H. Freytag und Mitarb., Jour. prakt. Chem. **136**, 288 (1933); **139**, 44 (1933); **135**, 15 (1932); **138**, 44, 264 (1933); Naturwiss. **21**, 720 (1933); Zeit. wiss. Photogr. **33**, 33 (1934); Phot. Korresp. **69**, 184 (1933); **71**, 52 (1935); Monatsh. Textilind. **48**, 107, 130, 155, 239 (1933); Mellian Textil. **13**, 144, 322 (1932).
De Hemptinne, Jour. Phys. Rad. **9**, 357 (1928).
V. Henri, Jour. Phys. Rad. **3**, 181 (1912); Etudes Photochimie (1919).
H. John, Ber. Ber. **58**, 1563 (1925).
W. Jorissen und Mitarb., Zeit. phys. Ch. **22**, 34, 57 (1897); Jour. prakt. Ch. **72**, 173 (1905).
A. Kailan, Zeit. phys. Ch. **95**, 215 (1920); Wien. Ber. **121**, 1329 (1912).
C. Kothard und Watson, Indian Jour. Ch. Soc. **14**, 11 (1931).
Kohn und Fryer, Jahrb. Phot. 372 (1894).
Leeds, Chem. Zentralbl. 401 (1881).
Meyer und Eckert, Wien. Monatsh. **39**, 246, 250 (1928).
Michael, Jour. prakt. Ch. **60**, 358 (1899).
A. Müller und M. Dorfmann, Wien. Ak. **144**, 101 (1935); Jour. Amer. Ch. Soc. **56**, 2787 (1934); Wien. Anz. 58 (1935).
Nef, Ann. Chem. **298**, 280 (1897).
Rossi, Giorn. Farm. chim. **60**, 433 (1911).
Schönbein, Jour. prakt. Ch. **74**, 331 (1858).
Sernagiotto, Gaz. chim. ital. **47**, 150, 153 (1917); **45**, 81 (1915).
Sudborough, Watson und Narayana, Jour. Indian Inst. Sci. **8**, 1 (1925).
H. Suida, Ber. Ber. **45**, 2909 (1912); **47**, 467 (1914); Wien. Monatsh. **33**, 1255, 1273 (1912); Jour. prakt. Ch. **84**, 822 (1912).
Tommasi, Ber. Ber. **14**, 1834 (1881).
Vecchiotti und Zanetti, Gaz. chim. ital. **60**, 479 (1930).
Vecchiotti und Piccini, ebd. **61**, 626 (1931).
Wöhler, Neues Handwörterbuch d. Ch. **2**, 557.
Wöhler-Liebig, Ann. Ch. **3**, 253 (1832).

Organische Säuren.

Das Primärstadium der Photolyse der organischen Säuren besteht in der Abspaltung von CO_2; der Rest vereinigt sich zu Kohlenwasserstoffen bzw. Alkohol oder Keton. Ist Sauerstoff zugegen, so erfolgt gleichzeitig unter Wasserbildung die Oxydation. In dieser Form spielt sich der Vorgang aber nur dann ab, wenn die Säuremolekel oder, richtiger gesagt, das entsprechende photochemisch aktive Radikal als aktive Komponente auftritt und der Vorgang durch das von der Säure absorbierte Licht bedingt wird.

Ist der Sauerstoff photochemisch aktiv, so greift er die Molekel an den für die Oxydation zugänglichsten Stellen an, z. B. da, wo sich die OH-Gruppen befinden. In diesem Fall erfolgt eine einfache Oxydation, die nicht mit einer Spaltung der Molekel verbunden ist.

Die beiden Ursachen der chemischen Veränderung können gleichzeitig auftreten und dadurch den Vorgang komplizieren.

Die photochemischen Katalysatoren können die beiden Prozesse auf verschiedene Weise beeinflussen. Schematisch können wir dieses Primärstadium auf folgende Weise veranschaulichen:

$$RCH_2COOH \rightarrow RCH_3 + CO_2$$
$$RCH_3 + O \rightarrow RCH_2OH \rightarrow RCOH \rightarrow RCOOH\,.$$

So einfach kann die Zersetzung unter bestimmten Versuchsbedingungen im monochromatischen Licht werden. Meist werden die Versuche aber im weißen Licht ausgeführt, wobei auf Belichtungsdauer, Intensitätsverhältnis der Wellenlängen usw. nicht genügend Rücksicht genommen wird. Als Folgen davon treten gleichzeitig verschiedene Prozesse und Nebenreaktionen auf, und wir erhalten viele Endprodukte, mitunter von sehr komplizierter Zusammensetzung, wie Kondensations-, Polymerisations- und Additionsprodukte; es ist dann oft schwer, den Primärvorgang eindeutig festzustellen.

Ähnlich den Karbonsäuren verhalten sich auch die Sulfonsäuren (Benrath).

Essigsäure.

Die Essigsäure kann in zwei Ameisensäuremoleküle (C.-S., 1914)

$$CH_3COOH + 2\,O \rightarrow 2\,HCOOH$$

oder nach der Gleichung:

$$CH_3COOH + 3\,O \rightarrow CO_2 + HCOOH + H_2O$$

zerfallen. Welcher von diesen Vorgängen den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, müssen weitere Versuche entscheiden.

Glykolsäure.

Die Glykolsäure zerfällt bei der Oxydation in CO_2 und Formaldehyd (C.-S., 1914)

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O \longrightarrow CO_2 + CH\begin{matrix} {}^{\nearrow}O \\ {}_{\searrow}H \end{matrix} + H_2O$$

In diesem Falle tritt der Primärvorgang unzweideutig hervor, indem CO_2 aus dem Molekül heraustritt und der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

Ameisensäure

zerfällt in Gegenwart von $Fe(NO_3)_3 + HNO_3$ (verd.) in CO_2. Die Salpetersäure wird dabei bis zu Hydroxylamin und NH_3 reduziert (Benrath).

Milchsäure.

Die Milchsäure wird im Licht zu CO_2, Azetaldehyd und Essigsäure oxydiert (C.-S., 1914):

$$CH_3CH(OH)COOH + O_2 \rightarrow CO_2 + CH_3 \cdot COH + CH_3 \cdot COOH.$$

Das Primärstadium besteht vermutlich in Abspaltung von CO_2 und Bildung von Alkohol, der durch Sauerstoff zu Aldehyd und Säure oxydiert wird.

Erfolgt die Oxydation in Gegenwart von Brom, so erhält man Brenztraubensäure (R. Ciusa und A. Piergallini):

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH + Br_2aq + O_2 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot COOH.$$

In Gegenwart von $UO_2^{\cdot\cdot}$-Salzen erhält man keine Essigsäure (J. Bolin). Somit erstreckt sich die Oxydation von Alkohol nur bis zum Aldehyd:

$$CH_3.CH(OH) \cdot COOH + O_2 + UO_2^{\cdot\cdot} \rightarrow CO_2 + CH_3COH.$$

Vgl. Neuberg (katal. Uransalze), Benrath (katal. $FeCl_3$).

Man kann annehmen, daß in den beiden Fällen der Primärvorgang derselbe ist, nämlich:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH \rightarrow CO_2 + CH_3 \cdot CH_2(OH).$$

Dieser Vorgang, der durch Versuche von Euler und Lindberg direkt bestätigt wurde, wird durch das Licht, das von der Milchsäure absorbiert wurde, hervorgerufen. Die weitere Oxydation von Alkohol zu Aldehyd bzw. Essigsäure wird durch den Sauerstoff in statu nascendi oder gegebenen Falls durch das von O_2 absorbierte Licht bedingt.

Die Oxydation in Gegenwart von Brom wird vermutlich durch das von Brom absorbierte Licht bedingt. Demzufolge beschränkt sich die Oxydation nur auf die Abspaltung von H_2 aus dem Molekül, und das Molekül selbst wird nicht angegriffen.

Nach Ganassini soll die Oxydation derart verlaufen, daß sich CO_2, Azetaldehyd und Brenztraubensäure bilden:

$$2\,CH_3CH\langle^{OH}_{COOH} + O_2 \longrightarrow CO_2 + CH_3C\langle^{O}_{H} + CH_3COCOOH + 2\,H_2O.$$

Hier vollziehen sich gleichzeitig zwei Prozesse: Photolyse und direkte Oxydation der Milchsäuremolekel (vgl. Boll, Neuberg).

Oxalsäureoxydation.

Die bisherigen Versuche haben vorläufig ergeben, daß die reine wäßrige Oxalsäurelösung bei vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff im Sonnenlicht lichtbeständig ist (Richardson). Ist Sauerstoff zugegen, so erfolgt die Oxydation im Licht ziemlich leicht.

Die ersten Beobachtungen darüber rühren von Mohr und Wittstein, Downes und Blunt, Nièpce und Corvisart sowie Duclaux her. Nach den späteren eingehenden Untersuchungen von Richardson hängt der Reaktionsverlauf von der angewandten Sauerstoffkonzentration ab. Ist viel Sauerstoff zugegen, so bilden sich Kohlensäure und Wasserstoffperoxyd nach dem Schema:

$$1. \qquad H_2C_2O_4 + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O_2.$$

Nimmt man geringe Sauerstoffkonzentrationen, so erhält man Kohlensäure und Wasser nach dem Schema:

$$2. \qquad H_2C_2O_4 + O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O.$$

Vermutlich verläuft die Reaktion überhaupt nach dem ersten Schema, nur daß bei geringen Sauerstoffkonzentrationen das sich bildende Wasserstoffperoxyd die noch vorhandene Oxalsäure unter Wasserbildung weiter oxydiert. Wasserstoffperoxyd allein (ohne Sauerstoff) oxydiert die Oxalsäure ebenfalls im Licht.

Im Dunkeln ist die wäßrige Lösung (falls für gute Sterilisation gesorgt wird) vollkommen beständig. Die Sterilisation (damit keine Schimmelpilze entstehen) kann durch Zusatz von H_2SO_4 erzielt werden. Borsäure ist unwirksam (Jorissen, Wehner, Riegler). Eisensalze wirken beschleunigend (Benrath).

Malonsäure.

Die Malonsäure zerfällt in CO_2, Formaldehyd und Spuren von Essigsäure (C.-S., 1914). $Fe(NO_3)_3$ in verd. HNO_3 wirkt fördernd (A. Benrath).

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + CH\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + CH_3COOH \text{ (Spuren).}$$

Allem Anschein nach besteht der Primärvorgang in der Abspaltung von $2\,CO_2$ und Bildung von Methan, das in statu nascendi durch den Sauerstoff zu Formaldehyd oxydiert wird. Das Erscheinen von Essigsäurespuren kann nur sekundärer Natur sein.

Glyzerinsäure.

Die Glyzerinsäure zerfällt in CO_2, Formaldehyd und Glyoxal (C.-S., 1914).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{array} + O_2 \longrightarrow CO_2 + \begin{array}{l} C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} \\ | \\ C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} \end{array} + H \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} .$$

Der Primärvorgang besteht vermutlich in der Abspaltung von CO_2 und der Bildung von Glykol, das zu Glyoxal oxydiert wird.

Formaldehyd kann sich entweder durch starke Spaltung bzw. Sprengung des Moleküls oder durch weiteren Zerfall des Glyoxals bilden.

Ölsäure.

Die Ölsäure $C_{17}H_{33}COOH$ zerfällt auf folgende Weise (C.-S. 1914, Scala, Canzoneri und Bianchi):

$$\begin{array}{l} H—C—C_8H_{17} \\ \quad \vdots \\ H—C(CH_2)_7COOH \end{array} + O_2 \longrightarrow$$

Dioxystearinsäure $C_8H_{17}(CHOH)_2(CH_2)_7COOH$ +
Ameisensäure $HCOOH$ + Nonylsäure $CH_3(CH_2)_7COOH$ +
Azelainsäure $CH_2{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow (CH_2)_3COOH}{\searrow (CH_2)_3COOH}}$ und andere Produkte.

Der innere Mechanismus des Zerfalls muß noch näher erforscht werden.

Lezithin,

dessen Zusammensetzung die folgende ist:

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_{17}H_{33} \\ | \\ CH—O—CO—C_{17}H_{33} \quad (CH_3)_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \searrow N(OH), \\ CH_2—OPO(OH)—O—CH_2CH_2 \nearrow \end{array}$$

erleidet im Ultraviolett-Licht einen Zerfall, dessen Mechanismus noch nicht festgestellt ist. Die beiden entstehenden Verbindungen haben die Eigenschaft, nach Belichtung die photographische Platte zu schwärzen (Serono und Cruto). Ob das von der Chemilumineszenz oder der Wirkung irgendwelcher peroxydartiger Dämpfe herrührt, ist noch nicht untersucht worden.

Chinasäure

oxydiert folgendermaßen (C.-S., 1914):

$$C_6H_7(OH)_4COOH + O_2 \longrightarrow C_6H_4OH \text{ (Hydrochinon)} + C_6H_3{\begin{array}{l} \nearrow COOH \\ - OH \\ \searrow OH \end{array}} \text{ (Protokatechussäure).}$$

Bernsteinsäure

zerfällt in CO_2, Essigsäure und Azetaldehyd (C.-S.)

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + O_2 \longrightarrow CO_2 + CH_3COOH + CH_3C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} .$$

Vermutlich besteht der Primärvorgang in der Bildung von Äthan und 2 CO_2; Äthan wird in statu nascendi zu Azetaldehyd und Essigsäure oxydiert.

Durch die Gegenwart von $FeCl_3$ wird der Vorgang beschleunigt (Benrath); es bilden sich Oxalsäure, HCl und Formaldehyd.

Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure)

wird sehr wenig angegriffen (C.-S.). In Gegenwart von

$$Fe(NO_3)_3 + HNO_3$$

als Katalysator erfolgt die Zersetzung auf folgende Weise:

$$\begin{matrix} CH_3CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \longrightarrow 2\,CO_2 \text{ und Buttersäure } (CH_3CH_2CH_2COOH)$$

und sekundär entsteht Propionaldehyd.

Äpfelsäure

zerfällt in CO_2, Essigsäure, Formaldehyd, Azetaldehyd, Ameisensäure sowie unbekannte flüchtige und nichtflüchtige Substanzen (C.-S., 1913):

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH + O_2 \rightarrow CO_2 + HCOH + CH_3COH + HCOOH + CH_3COOH$$

und Verbindungen von unbekannter Struktur.

Man kann sich den Vorgang derart vorstellen, daß sich anfangs CO_2 und CH_3CH_2OH (Alkohol) bilden. Dieser oxydiert sich weiter zu Azetaldehyd und Essigsäure. Die Entstehung von Ameisensäure und Formaldehyd kann man sich derart denken, daß entweder Azetaldehyd oder Essigsäure weiter photolytisch oder photohydrolytisch zersetzt und oxydiert werden oder das Äpfelsäuremolekül noch auf eine andere Art gespaltet wird. Nach Benrath wirken $FeCl_3$ und $Fe(NO_3)_3$ beschleunigend. Es bilden sich dabei CO_2 und Glyoxal.

Weinsäure.

Die Weinsäure zerfällt in CO_2, Ameisensäure und zwei Verbindungen von unbekannter Struktur (C.-S., 1913):

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH + O_2 \rightarrow CO_2 + HCOOH$$

und zwei unbekannte Verbindungen.

Den Mechanismus dieser Zersetzung kann man sich derart vorstellen, daß infolge des Vorhandenseins zweier CO_2- und zweier OH-Gruppen eine vollständige Zertrümmerung des Moleküls stattfindet, wobei sich CO_2 und Formaldehyd bilden. Die unbekannten Verbindungen können nur Kondensationsadditionsverbindungen sein. $Fe(NO_3)_3$ wirkt beschleunigend. Es bilden sich CO_2 und Oxalsäure (Benrath).

Ciamician und Silber behaupten, daß sich außerdem noch Oxybrenztraubensäure oder Glyoxalkarbonsäure und Glyoxal bilden. Nach Seekamp bilden sich in Gegenwart von $UO_2^{\cdot\cdot}$-Salz CO_2, Azetaldehyd und Äpfelsäure, nach Neuberg Glyoxal und eine Ketonsäure. Benrath stellt sich den Mechanismus der Oxydation folgendermaßen vor:

```
COOH         COOH
|            |                COOH
CH(OH)       C(OH)2           |             //O
|       -->  |       --> CO2 + C(OH)2  -->  C         --> CH2O
CH(OH)       C(OH)2           |             | \H
|            |                COOH          COOH
COOH         COOH
                 \                ^
                                  |
                  //O            //O
                 C              C
                 | \H           | \H          CHO
                 CO       -->   C(OH)2   -->  |
                 |              |             CHO
                 COOH           COOH
```

Überwiegend bildet sich CO_2; Glyoxal und Formaldehyd sind Nebenprodukte, Glyoxalkarbonsäure und Glyoxylsäure Zwischenprodukte.

Die Natriumtartratoxydation wird im Licht beschleunigt. Als Katalysatoren wirken Eisenhydroxyd, Cerhydroxyd, Na_2SO_3, Na(OH), Na_2CO_3 (Palit und Dhar).

Brenzschleimsäure.

Die Brenzschleimsäure zersetzt sich in CO_2, Halbaldehyd der Maleinsäure und Ameisensäure (C.—S., 1914).

```
CH=CH
|     \                                          //O
|      O                                  CH—C
CH=C  /    + O2 --> CO2 + HCOOH +         ||    \H
   |                                      CH—COOH
   COOH
```

Man kann sich vorstellen, daß CO_2 abgespalten und der Rest zu dem Aldehyd der Maleinsäure oxydiert wird.

Die Entstehung der Ameisensäure erscheint von diesem Standpunkte aus rätselhaft. Möglicherweise ist der Zerfallsmechanismus auch ganz anders.

Zitronensäure.

Die Zitronensäure zerfällt in CO_2 und Azeton (C.-S., 1914):

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ |\ \ \diagup OH \\ C \\ |\ \ \diagdown COOH \\ CH_2-COOH \end{array} + O \longrightarrow 3\,CO_2 + CH_3COCH_3 + H_2O.$$

Ähnlich zerfällt sie nach Burt auch in Gegenwart von $Fe^{\cdots}$. Hier scheint der Zerfall ganz der Regel zu entsprechen, indem 3 CO_2-Moleküle abgespalten werden und der Rest sich zu Azeton vereint. Ein übrig gebliebenes H_2-Molekül wird vermutlich zu Wasser oxydiert. In Gegenwart von HNO_3 und $Fe(NO_3)_3$ erhält man CH_3COCH_3, CH_3COOH, H_2CO, HCN, N_2O (Benrath).

Zuckersäure.

Die Zuckersäure gibt CO_2 und CHOOH (C.-S.); in Gegenwart von $UO_2^{\cdot\cdot}$-Salzen zerfällt sie in eine Ketonsäure und Weinsäuredialdehyd (Neuberg):

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH \longrightarrow CO_2 + CHOOH$$

Benzoesäure.

Die Benzoesäure wird in Gegenwart der Ferrisalze zu Salizylsäure oxydiert (Neuberg).

$$C_6H_5COOH + O_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$$

Hier findet keine Abspaltung von CO_2 statt. Es erfolgt eine einfache Oxydation. Ob das von den Belichtungsverhältnissen abhängt oder im Wesen der Sache liegt, läßt sich ohne entsprechende Versuche nicht entscheiden. Möglicherweise wird diese Oxydation nur durch das vom Ferrisalz absorbierte Licht bedingt, und das Molekül selbst bleibt vom Lichte unberührt. Nach 48stündiger Belichtung der wäßrigen Lösung mit Hg-Licht wird die Lösung gelb, erhält reduzierende Eigenschaften, bildet Ameisensäure und Oxalsäure. Das Bestrahlen mit Ra-Präparaten während 2300 Stunden ergab ähnliche Resultate (Kailan).

Zimtsäure.

Die Zimtsäure gibt α-Truxillsäure, Ameisensäure und Benzoesäure (C.-S., 1914):

$$C_6H_5CH:CHCOOH + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2(CH:CH)_2(COOH)_2 + CHOOH + C_6H_5COH + C_6H_5COOH.$$

Man kann sich den Vorgang in zwei Teile zerlegt denken. Der erste besteht in der Polymerisation zu einem Dimer (Truxillsäure ist eine Dizimtsäure), der zweite in der eigentlichen Photolyse und der darauffolgenden Oxydation. Es erfolgt eine Abspaltung von CO_2 und weitere Teilung des Moleküls an der Doppelbindung in CH_2 und C_6H_5CH; der eine Teil wird durch O_2 zu Formaldehyd und der andere zu Benzaldehyd und weiter zu Benzoesäure oxydiert.

Mandelsäure.

Die Mandelsäure zerfällt bei der Photoxydation in CO_2, Benzaldehyd, Benzoesäure und Salizylaldehyd (C.-S., 1913):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} + O_2 \longrightarrow CO_2 + C_6H_5C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + C_6H_5COOH + C_6H_4\begin{matrix} \diagup C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \\ \diagdown OH \end{matrix}.$$

Es ist zu vermuten, daß das Primärstadium in der Abspaltung von CO_2 und Bildung von Benzylalkohol besteht. Dieser oxydiert sich weiter zu Benzaldehyd, Benzoesäure und Salizylaldehyd.

Erfolgt die Oxydation in Gegenwart von Brom, so erhält man Phenylglyoxylsäure (Ciusa und Piergallini)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} + Br_2aq + O_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

In Gegenwart von verdünntem $Fe(NO_3)_3 + HNO_3$ erfolgt die Oxydation nach folgendem einfachem Schema (Benrath):

$$C_6H_5CH(OH)COOH + O \longrightarrow CO_2 + C_6H_5COH + H_2O.$$

Sulfanilsäure.

Die Sulfanilsäure zerfällt in Anilin und Schwefeltrioxyd (Benrath):

$$C_6H_4NH_2SO_3H \longrightarrow C_6H_5NH_2 + SO_3;$$

in wäßriger Lösung erhält man H_2SO_4.

Aminosäuren.

Nach D. Ganassini erfolgt der Zerfall der Aminosäuren im Primärstadium auf einfache Weise, indem CO_2 und NH_3 abgespalten werden, der Rest sich zu einem Molekül vereint und durch den Sauerstoff meist zu Aldehyd oxydiert wird.

Beispiele:

Aminoessigsäure.

$$COOH \cdot CH_2NH_2 + O \longrightarrow CO_2 + NH_3 + HCOH.$$

Alanin.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases} \end{array} + O \longrightarrow CO_2 + NH_3 + CH_3COH.$$

Asparaginsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH\begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases} \end{array} + O \longrightarrow 2\,CO_2 + NH_3 + CH_3COH.$$

Asparagin.

$$\begin{array}{l} CH_2-CONH_2 \\ | \\ CH\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases} \end{array} + O + H_2O \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,NH_3 + CH_3COH.$$

Glutaminsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases} \end{array} + O \longrightarrow 2\,CO_2 + NH_3 + CH_3CH_2COH.$$

Photooxydation organischer Säuren.

A. Benrath, Ber. niederrhein. Ges. (1914); Jour. prakt. Ch. **204**, 190 (1917); Zeit. phys. Ch. **74**, 115 (1910); Ann. Ch. **382**, 222 (1911).
J. Bolin, Zeit. phys. Chem. **37**, 490 (1914).
Boll, Ann. Chim. Pharm. **48**, 785 (1910).
J. Burt, Jour. Amer. pharm. Ass. **17**, 650 (1928).
F. Canzoneri und Bianchi, Gaz. chim. ital. **44** (1914).
Ciamician und Silber, Ber. Ber. **46**, 1158, 1558 (1913); **47**, 640 (1914).
R. Ciusa und Piergallini, Acc. Linc. **23**, 237 (1914).
Downes und Blunt, Ann. Chem. Pharm. **122**, 113 (1862).

H. Euler und Lindberg, Chem. Zentralb. I. 1989 (1912).
D. Ganassini, Giorn. Pharm. Chim. **61**, 439, 540 (1912).
Jorissen, Zeit. anorg. Ch. **19—21**, 523 (1899).
A. Kailan, Zeit. phys. Ch. **95**, 215 (1920).
K. Meyer, Jour. biol. chemistry, **103** (1933) (Serie von Arbeiten).
Mohr und Wittstein, Phot. Arch. 430 (1864).
C. Neuberg, Bioch. Zeit. **27**, 271 (1911); **13**, 308 (1908); **39**, 158 (1912).
Nièpce und Corvisart, Ann. Chem. Pharm. **122**, 113 (1862).
C. Palit und N. Dhar, Indian Jour. Ch. Soc. **11**, 471 (1934).
Richardson, Jour. Chem. Soc. **65**, 450 (1894); Zeit. phys. Ch. **31**, 142 (1899).
Riegler, Zeit. Anal. Ch. **35**, 522 (1896).
Scala, Stat. spez. agrar. ital. **30**, 629 (1898).
Seekamp, Ann. Ch. **122**, 112 (1862); **278**, 373 (1894).
Serono und Cruto, Gaz. chim. ital. **62**, 1203 (1932).

Photooxydationen in Gegenwart von Brom.

Ciusa und Piergallini und verschiedene andere Forscher haben sich mit der Oxydation organischer Körper in Gegenwart von Brom beschäftigt und dabei folgende Resultate erhalten:

Weinsäure in Bromwasser ergibt Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Aldehydtartronsäure (vgl. Benrath):

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)COOH + 2\,Br \longrightarrow 2\,HBr + CO_2 + CO(OH) \cdot CH(OH) \cdot COH.$$

Dimethylglykol ergibt Diazetyl und Bromwasserstoff:

$$\begin{matrix} HO—CHCH_3 \\ | \\ HO—CHCH_3 \end{matrix} + 2\,Br_2 \longrightarrow CH_3COCOCH_3 + 4\,HBr.$$

Zitronensäure ergibt Pentabromazeton C_3HOBr_5; mit Chlor dagegen Perchlorazeton:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \quad OH \\ C\langle \\ | \quad COOH \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + 6\,Br_2 \longrightarrow CHBr_2COCBr_3 + 3\,CO_2 + 7\,HBr.$$

Milchsäure ergibt Bromwasserstoff und Brenztraubensäure:

$$CH_3CHOHCOOH + Br_2 \longrightarrow CH_3COCOOH + 2\,HBr.$$

Mandelsäure ergibt Benzoesäure, Phenylglyoxylsäure und andere Produkte:

$$C_6H_5CH(OH)COOH \longrightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COCOOH.$$

Glyzerin ergibt Glyzerose (Gemisch von Glyzerinaldehyd und Dioxyazeton):

$$2\,CH_2OHCHOHCH_2OH + 2\,Br_2 \longrightarrow CH_2(OH) \cdot CH(OH)COH + CH_2(OH)COCH_2(OH) + 4\,HBr.$$

Mannit ergibt ein wenig Zuckersäure:

$$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + 2\,H_2O + 4\,Br_2 \longrightarrow 8\,HBr + COOH(CHOH)_4COOH.$$

Viel früher schon wurde die Zersetzung von **Oxalsäure** in Bromwasser durch Roloff und Bredig studiert, und dabei hat sich ergeben, daß sich die Säure nach folgendem Schema zersetzt (vgl. auch Benrath):

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr + 2\,CO_2.$$

Photooxydation in Gegenwart von Brom.

A. Benrath, Zeitschr. phys. Chem. **74**, 115 (1910).
Bredig, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 338 (1894).
Ciamician und Silber, Accad. Linc. **20**. I. 716 (1911); Ber. Ber. **46**, 1558 (1913).
R. Ciusa und A. Milani, Accad. Linc. **22**. II. 684 (1913).
R. Ciusa und A. Piergallini, Gazetta chim. ital. **45**, 59 (1915).
H. Pechmann, Ber. Ber. **23**, 2427 (1890).
Roloff, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 320 (1894).

Öle, Firnisse, Fette, Harze und andere ähnliche Verbindungen.

Bei reichlichem Luftzutritt im Sonnenlicht verharzt Leinölfirnis und verliert dabei seine Klebrigkeit. Der im Licht veränderte Teil ist in Äther unlöslich (Laborde). Man läßt dazu das Öl durch eine Rinne fließen, die von oben belichtet wird. (Schonfield, Wolf, Ragg, Vollmann, Ellis, Gardner, Parks, Marcusson u. a.) An der Luft und am Licht werden die Fette ranzig. Emery und Henley haben gezeigt, daß viele Metalle, besonders solche, die durch Fettsäuren leicht angegriffen werden, diesen Prozeß im Licht beschleunigen.

Bei langer Belichtung erhält der Firnis die Eigenschaft, Jodkaliumpapier zu bräunen. Man nimmt an, daß sich dabei Wasserstoffperoxyd bildet. Aus diesem Grunde besitzen die mit Ölfarben und Leinölfirnis gemachten Anstriche eine bestimmte Desinfektionskraft (Nördlinger, Fahrion).

Durch Vorbestrahlung, besonders mit ultraviolettem Licht, erhält das Leinöl die Eigenschaft, an der Luft schneller zu oxydieren und zu trocknen. Es bilden sich Katalysatoren, »Sikkative«, scheinbar von peroxydartigem Charakter, die die Trocknung beschleunigen. Die zugesetzten Metallkatalysatoren begünstigen scheinbar die Bildung dieser Katalysatoren, und der Vorgang scheint ein autokatalytischer zu sein. Durch starkes Erhitzen werden diese Autokatalysatoren zerstört, das Öl verliert die Eigenschaft zu trocknen; es wird, wie man sagt, »totgekocht«. Das belichtete Öl, zugesetzt zu einem unbelichteten, beschleunigt ebenfalls seine Trocknung. Diese Methode hat eine tech-

nische Anwendung zur Herstellung schnell trocknender Öle erhalten (Genthe).

Das Leinöl aus der Pflanze »Linum usitatissimum« besteht aus Glyzeriden der mehrfach ungesättigten aliphatischen Säuren. Das Trocknen des Öls, d. h. die Umwandlung in einen festen Stoff, ist ein komplizierter Vorgang, der allem Anschein nach aus Polymerisation, Umlagerung, Oxydation und Kondensation besteht. Durch Belichtung entstehen die Katalysatoren, die die Prozesse der Verfestigung des Öls beschleunigen. Bei der Trocknung vergrößert sich das Gewicht, was eine wenigstens angenähert quantitative Verfolgung des Prozesses gestattet. Man kann auch die Zeit messen, bis eine dünne Leinölschicht auf einer Glasplatte sich in einen festen Film verwandelt.

Es hat sich weiter herausgestellt, daß die stark photoaktiven Elemente der 8. Gruppe (s. S. 387) den Prozeß der Verharzung stark beschleunigen. Besonders stark wirkt Kobaltnitrat. Die Tabelle 100 gibt einerseits die Zeit an, die zur Trocknung des belichteten und mit Katalysatoren versehenen Öls nötig ist, andererseits die Zeit, in der ein Gemisch aus unbelichtetem und belichtetem Öl trocknet. Sie ist nach den Versuchen von Ervin Moster (1930) zusammengestellt.

Tabelle 100.

	Geschwindigkeit der Trocknung in Stunden	bei 10% Zusatz des belichteten Öls	bei 1% Zusatz
Leinöl, rein	56	—	—
mit $Co(NO_3)_2$	12	15	33
„ $CuCl_2$	23	24	38
„ $MnCl_2$	24	26	34
„ $FeCl_3$	26	54	56
„ $Am_2Cr_2O_7$	35	36	44
„ $Cu(NO_3)_2$	38	39	41
„ $CuSO_4$	39	44	54
„ $K_2Cr_2O_7$	42	44	50
„ $NiSO_4$	50	52	54
„ $AuCl_3$	50	52	54
„ ZnO	54	54	54
„ $UO_2(NO_3)_2$	54	54	54
„ $MnSO_4$	54	54	54
„ $NaWO_4$	56	56	56
„ $TiSO_4$	60 } negative	60	58
„ Chlorophyll	60 } verzögernde	60	58
„ $VaSO_4$	60 } Wirkung	58	57

Es scheint, daß die Verbindungen, die am meisten freie Valenzelektronen haben, auch am stärksten katalytisch wirken, wie z. B. die Chloride der Elemente der 8. Gruppe. Es ist auch ein spezifischer

Unterschied zwischen den Chloriden zu bemerken (z. B. $AuCl_3$ und $CuCl_2$). Es ist anzunehmen, daß $CoCl_2$ noch stärker wirken wird als sein Nitrat. Die Versuche wurden in dem Plotnikowschen Rotationsapparat bei 20tägiger Belichtung ausgeführt [s. Plotnikow, Abderhaldens Handbuch, Heft 323 (1930)].

Zimtöl (hauptsächlich solches aus Zimtaldehyd), Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zitronenöl (Gemisch von Limonen und Pinen) werden durch den Sauerstoff im Licht oxydiert (Chastaing).

Olivenöl erleidet am Licht eine Veränderung und zeigt nicht mehr die charakteristischen Reaktionen (Moschini).

Chinesisches Holzöl (Woodoil) wird im Licht fest. Das Festwerden erfolgt nur bei gewissen Sorten (Valenta). Nach Cloëz soll sich dabei die flüssige Elacolsäure in die feste Stearolsäure umwandeln.

Die fetten Öle werden zähflüssig (Senebier, Chastaing, Cloëz).

Terpentinöl erhält im Licht oxydierende Eigenschaften, Jodkalium wird gebräunt. Man vermutete anfangs die Bildung von Ozon. Nach Engler und Weissberg entsteht bei Belichtung und Sauerstoffzutritt ein organisches Peroxyd, das sehr zersetzlich ist und oxydierend wirkt. Mit Wasser gibt es Wasserstoffperoxyd (Lemoine, Chastaing).

Die Säure des Guajakharzes, Guajaretinsäure $C_{20}H_{26}O_4$, bildet im Lichte Guajakonsäure $C_{19}H_{22}O_2$, die in einer Reihe von Lösungsmitteln schwer löslich ist. Darauf arbeitete North 1891 ein Verfahren zur Herstellung von Photographien aus.

Guajakharzlösung verhält sich ähnlich wie Terpentinöl (Wender). Es wird im Lichte dunkel (Hagemann 1782). Die kurzwelligeren Strahlen oxydieren die alkoholische Lösung, die sich grünblau färbt (Herschel, Becquerel, Wollaston).

Mastix, Sandarak, Gummi animae bleichen aus; Gummigutt, Ammoniakgummi werden dunkler (Senebier).

Krauseminzöl, Kamillenöl (A. Vogel), rotes Palmöl (Zier), Leinöl, Leberöl, Baumwollsamenöl (Ballantyne, Ritsert, Mjoën) werden im Licht gebleicht.

Solaröl und andere Petroleumprodukte, Petroleum, Benzin (Ostreiko, Schönbein, Fudakowsky, Nièpce), Dippeltsches Öl (Swindern, Torosewicz) und andere Mineralöle (Grotkowsky) oxydieren sich im Licht und werden dunkel.

Näheres über den Mechanismus dieser Oxydationen (oder möglicherweise auch Polymerisationen) können wir noch nicht sagen. In manchen Fällen erhält das Produkt, ähnlich dem Terpentin, oxydierende Eigenschaften, in anderen wird es fest; einige Verbindungen bleichen aus, andere dunkeln nach. In einigen Fällen wird die Veränderung nur

durch die vorhandenen Verunreinigungen verursacht. Manche Körper erleiden auch bei Abwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit eine Veränderung im Licht. Im Dunkeln ergibt die Oxydation andere Produkte als im Licht.

Schweinefett und auch manche anderen Fette werden im Licht bei Luftzutritt ranzig und sauer.

Harze und Wachse erleiden im Licht eine mehr oder weniger starke Veränderung.

Alkoholische und wäßrige Tanninlösung oxydiert im Lichte, ähnlich auch die trockne Gerbsäure (Jodin). Der Extrakt aus grünen Walnüssen wird im Licht dunkel (Warner).

Öle, Fette usw.

Ballantyne, Jour. Soc. Chim. 29 (1891).
Becquerel, La Lumière (1868).
Chastaing, Ann. Ch. phys. **11**, 145 (1877).
Cloëz, C. R. **81**, 469; **82**, 501, 321, 981 (1865).
Eibner, Fette, Öle, München (1922).
Ellis and Wells, Chem. Action of Light (1925).
Emery und Henley, Jour. Ind. and Eng. Ch. **14**, 273 (1922).
Engler und Weißberg, Ber. Ber. 3046 (1899); Studien d. Autooxyd., Braunschweig (1904).
W. Fahrion, Chem. Ztg. **28**, 1196 (1904) (mit Liter.).
Gardner und Parks, USA Paint Manuf. Ass. (1923).
Genthe, Zeit. angew. Ch. **19**, 2687 (1906); **22**, 2095 (1909).
Grotkowsky, Dingl. polyt. Jour. **191**, 173 (1869).
Hagemann (1782), Eders Jahrb. 371 (1906).
Herschel, Wollaston (1803), Eders Jahrb. (1906).
Jodin, C. R. **59**, 85 (1864).
Laborde, Bull. Soc. Franc. Phot. 213 (1858).
Lemoine, C. R. **93**, 514 (1881); Phot. Mitt. **18**, 244 (1880).
Marcusson, Zeit. angew. Ch. **35**, 543 (1922).
Mjoën, Forschungsber. ü. Lebensmittel 195 (1897).
Moschini, Jahresb. Chem. 185 (1871).
Nièpce, Jahresb. Ch. 189 (1855).
J. North, Phot. Arch. 173 (1892).
Nördlinger, Pharm. Zentralbl. **35**, 730 (1894).
Ostreiko, Chem. Ztg. (1896).
Ragg, Farb. Zeit. **24**, 1308 (1919).
Ritsert, Unters. über Ranzigwerden der Fette, Diss. Berlin (1890).
Scheiber, Lacke und Rohstoffe.
Schonfield, Brit. Pat. 227212 (1923).
Schönbein und Fudakowsky, Dammers, Handb. I, 402 (1892).
Seeligmann und Ziecke, Handb. Lack-Firnisfärberei.
Senebier, Chem. Lichtwirk. (1785).
Swindern, Trommsd. Jour. Pharm. **18**, 221.
Torosewicz, Buch. Rep. Pharm. **57**, 335.
Warner, Stamms neueste Erf. 53 (1856).
Wender, Öst. Ch. Ztg. 533 (1904).

Wolf, Farben Zeit. **24**, 1119, 1389 (1919).
Vollmann, Farben Zeit. **24**, 1427 (1919).
Zier, Erdmanns Jour. techn. Ch. **14**, 33, 445.

Asphalt.

Asphalt erleidet im Licht in Gegenwart von Sauerstoff eine Veränderung, indem er in einer Reihe von Lösungsmitteln, wie Terpentinöl, Benzol, Petroleumäther, Ligroin, Chloroform, Äther, Benzin, Lavendelöl, Steinöl und verschiedenen Mischungen dieser Stoffe nach dem Belichten unlöslich ist. Allem Anschein nach handelt es sich hier um eine Oxydation, obgleich eine gleichzeitig verlaufende Polymerisation nicht ausgeschlossen ist (N. Nièpce, Mac Pherson, Nièpce de St. Victor, Lemercier, Lerebeurs, Chevreuil, Schrank, Vojtech, Kayser, Roloff). Wirksam sind dabei alle sichtbaren Strahlen des Spektrums (Draper). Die schwarze Farbe des Asphalts ist den in ihm befindlichen Kohlepartikelchen zuzuschreiben (Nichols). Asphalt ist ein Kohlenwasserstoff, der Schwefel enthält; dessen Gegenwart scheinbar die Lichtempfindlichkeit bedingt (Kayser, Peckham, Clifford, Richardson). Zusatz von Schwefel vergrößert die Lichtempfindlichkeit bedeutend.

Asphalt hat, ähnlich der Chromgelatine, in der photographischen Drucktechnik eine große Verwendung und Verbreitung gefunden (vgl. darüber H. Köhler und P. Gödrich).

Steinkohlenteerpech besitzt ähnliche Eigenschaften wie Asphalt (Biny).

Asphalt.

Biny, Phot. Wochenb. 234 (1881).
Chevreuil, Dingl. Polyt. Jour. **134**, 297 (1854).
Clifford, Richardson, s. Köhler.
P. Gödrich, Wien. Ber. **124**, 193 (1915).
Kayser, Zeit. phys. Ch. **26**, 345 (1898); Phot. Korresp. 171 (1879).
H. Köhler, Chem. Technol. Asphalte, Braunschweig (1904).
Lemercier und Lerebeurs, Dingl. polyt. Jour. **132**, 65 (1854).
N. Nièpce, Dingl. polyt. Jour. **134**, 302 (1854); **139**, 37 (1856); C. R. **9**, 255 (1839).
E. Nichols, Eders Jahrb. 413 (1903).
Peckham, Wagners Jahresb. 1205 (1898).
MacPherson, Jahresb. Ch. 189 (1855).
Roloff, Zeit. phys. Ch. **26**, 345 (1898).
Schrank, Phot. Korresp. 8 (1871).
Vojtech, Wien, Graph. Anst. (1904).

Kolophonium.

Kolophonium wird beim Schmelzen mit Schwefel photochemisch aktiv (Valenta).

Valenta, Phot. Korresp. 362 (1891).

Nikotin.

Nikotin wurde im Jahre 1828 von Reinmann und Posselt rein dargestellt (siehe darüber Sammelreferat von Kissling und Wolfenstein, Ehrenstein Arch. Pharm., Heft 6 (1930)). Die Bruttoformel der Nikotinbase ist $C_{10}H_{14}N_2$. Der Pyrrolring befindet sich gegenüber dem Pyridinkern in β-Stellung, wie aus der Strukturformel zu ersehen ist:

CH H_2C——CH_2
HC C—HC CH_2
HC CH N—CH_3
N

Nikotin verwandelt sich in Oxynikotin (I) und weiter in Nikotinsäure (II) mit Methylamin (III) und Harz (C.-S., Ber. Ber. *48*, 181 1915).

$$\underset{}{C_{10}H_{14}N_2} + O \longrightarrow \overset{\text{I}}{C_{10}H_{14}ON_2} + \overset{\text{II}}{(C_5H_4N)COOH} + \overset{\text{III}}{CH_3NH_2}.$$

Um über die Möglichkeit der photochemischen Zersetzung des Nikotins und der Nikotinsalze Aufklärung zu erhalten, wurden von Plotnikow und Weber[1]) den wässerigen Lösungen des Nikotins (freie Base), des salicylsauren, weinsauren und malonsauren Nikotins anorganische und organische Substanzen zugefügt, die als stark photoaktiv bekannt sind, und die so erhaltenen Lösungen der Nikotinsubstanz und des Photokatalysators in einem Rotations-Belichtungsapparat nach Plotnikow[2]) in den Sommermonaten von Mai bis Oktober 1929 und 1930 mit starkem Sonnenlicht belichtet. Nach erfolgter Belichtung wurde der Nikotingehalt der Lösungen quantitativ bestimmt und daraus der Abbau des Nikotins in Prozenten berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 101—105 zusammengestellt. Es ist zu ersehen, daß eine ganze Reihe von photoaktiven Stoffen abbauend auf Nikotin einwirkt. Je nach der Nikotinsubstanz kann die abbauende Wirkung auch verschieden sein. Als charakteristische Beispiele sollen die stark abbauende Wirkung der Bichromate, des Goldchlorides, des Eisennitrates, des Jods und des »Chlorophylls« hervorgehoben werden.

Eine zweite Versuchsreihe wurde nun der Erforschung des photochemischen Nikotinabbaues im Tabak selbst gewidmet. Es wurden verschiedene Zigarettentabaksorten mit und ohne Photokatalysatoren gleichfalls in einem speziellen Rotationsapparat[3]) mit dem Licht einer

---

[1]) J. Plotnikow und K. Weber, Chem. Ztg. **55**, 237 (1931).

[2]) Photochemische Versuchstechnik 1928, 2. Aufl., S. 100; Abderhaldensches Handbuch der biolog. Arbeitsmeth., H. 323, S. 1718; vgl. auch Chem.-Ztg. 1928, S. 669; Ztschr. Elektrochem. **32**, 13 (1926).

[3]) J. Plotnikow, Photochemische Arbeitsmethoden in der Biologie, Abderhaldensches Handbuch 1930, H. 323, S. 1719.

Bogenlampe (60 Amp.) belichtet und ihr Nikotingehalt vor und nach dem Belichten quantitativ bestimmt. Es war von vornherein zu erwarten, daß der photochemische Abbau des Nikotins im Tabak nicht so glatt vor sich geht wie in wässerigen Lösungen, weil ja bei diesem Prozesse eine ganze Reihe von anderen Faktoren mitwirkt. Die Komplikationen, die dadurch bedingt werden, sind am besten aus den Versuchsergebnissen zu ersehen. Es ist zunächst nicht so einfach, die photoaktive Substanz in das Innere der Tabakfaser hineinzubringen, vielfach erfolgt nur eine Wirkung an der Oberfläche des Tabaks; zum gleichen Ergebnis kann auch die innere Filterwirkung einer Anzahl von Substanzen führen, die im Tabak vorhanden sind. Auch eine im Sinne des Abbaues negativ wirkende photochemische Katalyse dieser Substanzen ist nicht ausgeschlossen. In dieser Richtung scheinen — wie aus späteren Betrachtungen hervorgeht — besonders die Chlorophyllsubstanzen bzw. Zersetzungsprodukte des Chlorophylls zu wirken.

Wir begannen bei unseren Versuchen mit der Feststellung des Spektralbereiches, der am stärksten auf den Tabak, besonders auf

Tabelle 101.

Nikotin (freie Base) 1 g. (*) bezeichnet 3 g Nikotin.

Zusammensetzung der Lösung — Photokatalysator Mischung in 75 ccm H_2O	Abbau der Nikotinsubstanz in %
(*)	12,6
1 g $FeCl_3$	20,9
1 g $Fe(NO_3)_3$	0,0
1 g $Fe(NO_3)_3$, 1 g $CuCl_2$	33,6
1 g $Fe(NO_3)_3$, 1 g $CuCl_2$, 0,1 g $AuCl_3$	23,8
1 g $Fe(NO_3)_3$, 0,1 g $AuCl_3$	9,0
1 g $Fe(NO_3)_3$, 3 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	13,3
1 g $CuCl_2$	4,2
1,5 g $Cu(NO_3)_2$	6,6
1 g $CuCl_2$, 0,1 g $AuCl_3$	23,5
0,1 g $AuCl_3$	5,2
1,5 g $MnCl_2$	6,6
2 g $Mn(NO_3)_2$	7,7
2 g $Co(NO_3)_2$	7,1
0,5 g $Ti(SO_4)_2$	17,4
1,5 g Na_2S	0,7
2 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$	44,2
3 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	40,8
3 g $UO_2(NO_3)_2$	16,5
4,5 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (*)	38,0
4,5 g $K_2Cr_2O_7$ (*)	34,3
Chlorophyll	21,0
0,2 g Jod	9,8

seinen Nikotingehalt, einwirkt. Lichtfilterversuche ergaben, daß das orangerote Licht (O.G.l-Filter von Schott und Gen.) das wirksamste ist, merkwürdigerweise gerade jener Spektralbereich, der auch von Chlorophyll absorbiert wird. Die Belichtung der verschiedenen Tabaksorten mit diesem Licht, ohne Photokatalysator, ergab eine periodische Schwankung des Nikotingehaltes in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

Tabelle 102.

Salizylsaures Nikotin 1 g. (*) bezeichnet 3 g Nikotin.

Zusammensetzung der Lösung Photokatalysator Mischung in 75 ccm H_2O	Abbau der Nikotinsubstanz in %
(*)	0,0
1 g $FeCl_3$	1,0
1 g $Fe(NO_3)_3$	85,5
1 g Ferrooxalat	2,3
1 g Ferrioxalat	3,9
1 g Ferrimalat	1,7
1 g Ferrizitrat	12,9
1 g $Fe(NO_3)_3$, 1 g $CuCl_2$	40,0
1 g $Fe(NO_3)_3$, 0,1 g $AuCl_3$	11,7
1 g $Fe(NO_3)_3$, 1 g $CuCl_2$, 0,1 g $AuCl_3$	49,5
1 g $Fe(NO_3)_3$, 3 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	11,6
1 g $CuCl_2$	41,0
1,5 g $Cu(NO_3)_2$	3,9
1 g $CuCl_2$, 0,1 g $AuCl_3$	36,4
0,1 g $AuCl_3$	71,2
1,5 g $MnCl_2$	0,0
2 g $Mn(NO_3)_2$	5,9
2 g $Co(NO_3)_2$	0,0
0,3 g $Ti(SO_4)_2$	25,7
1,5 g Na_2S	29,0
2 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_3$	3,2
3 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	4,7
2,5 g $UO_2(NO_3)_2$	11,6
3 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (*)	94,0
3 g $K_2Cr_2O_7$ (*)	77,7
Chlorophyll	74,2
1 g KJ	4,7
1 g KBr	14,1
0,2 g Jod	78,0
1 g $Ti(SO_4)_2$	16,0
1 g Vanadinsulfat	7,3
1 g molybdänsaures Ammon	57,5
0,1 g Fluoreszein	8,9
0,1 g Eosin	12,9
0,1 g Malachitgrün	0,0

Tabelle 103.

Weinsaures Nikotin 1 g. (*) bezeichnet 3 g Nikotin.

Zusammensetzung der Lösung Photokatalysator Mischung in 75 ccm H_2O	Abbau der Nikotinsubstanz in %
1 g $FeCl_3$	3,4
1 g $Fe(NO_3)_3$	69,2
1 g Ferrooxalat	8,3
1 g Ferrioxalat	3,9
1 g Ferrimalat	3,5
1 g $Fe(NO_3)_3$, 1 g $CuCl_2$	69,4
1 g $Fe(NO_3)_3$, 0,1 g $AuCl_3$	0'0
1 g $Fe(NO_3)_3$, 1 g $CuCl_2$, 0,1 g $AuCl_3$	60, 9
1 g $Fe(NO_3)_3$, 3 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	5,0
1 g $CuCl_2$	25,7
1,5 g $Cu(NO_3)_2$	5,4
1 g $CuCl_2$, 0,1 g $AuCl_3$	29,4
0,1 g $AuCl_3$	68,0
2 g $Mn(NO_3)_2$	24,3
2 g $Co(NO_3)_2$	4,9
1,5 g Na_2S	56,3
2 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$	2,8
3 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	15,5
2,5 g $UO_2(NO_3)_2$	24,4
3 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (*)	10,2
3 g $K_2Cr_2O_7$ (*)	40,9
Chlorophyll	78,4
1 g KJ	3,9
1 g KBr	5,3
1 g $Ti(SO_4)_2$	3,5
1 g Vanadinsulfat	5,4
1 g molybdänsaures Ammon	41,8
0,1 g Methylenblau	1,7
0,1 g Fluoreszein	24,7

Tabelle 104.

Malonsaures Nikotin 1 g.

Zusammensetzung der Lösung Photokatalysator Mischung in 75 ccm H_2O	Abbau der Nikotinsubstanz in %
1 g Ferrooxalat	0,0
1 g Ferrioxalat	0,0
1 g Ferrizitrat	12,0
1 g Ferrimalat	16,0
1,5 g $K_2Cr_2O_7$	7,9
1,5 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$	0,0
1 g Vanadinsulfat	9,4
1 g molybdänsaures Ammon	36,9
0,1 g Methylenblau	8,2
0,1 g Fluoreszein	37,6
0,1 g Lauthsviolett	4,2

Tabelle 105.

Tabaksorte	Bestäubungsflüssigkeit; je 50 ccm auf 50 g Tabak	Belichtung	Nikotingehalt in % vor der Belichtung	Nikotingehalt in % nach der Belichtung	Nikotinabbau in %
Reife Sorte	Wasser	1 Std.	1,72	1,69	1,7
	Wasser	3 Std.	1,72	1,66	3,4
	Wasser	5 Std.	1,72	1,68	2,8
	$AuCl_3$ in Wasser 0,1%	1 Std.	1,69	1,69	0,0
	$AuCl_3$ in Wasser 0,2%	1 Std.	1,69	1,66	1,6
	$AuCl_3$ in Wasser 0,5%	1 Std.	1,69	1,68	0,6
Mittelsorte	$K_2Cr_2O_7$ in Wasser 2%	3 Std.	1,20	0,92	23,3
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ in Wasser 2%	3 Std.	1,20	0,86	28,3
	$Fe(NO_3)_3$ in Wasser 2%	3 Std.	1,20	0,94	21,6
Gute Sorte	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ in Alkohol 2%	3 Std.	1,63	1,48	9,3
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ in Alkohol 2%	5 Std.	1,63	1,41	13,7
	Alkoholischer Spinatextrakt (Chlorophyll)	5 Std.	1,63	1,65	—1,2
	Alkoholischer Fichtennadelnextrakt	5 Std.	1,63	1,68	—3,1
	Jodlösung in Alkohol 2%	3 Std.	1,63	1,65	—1,2
	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ in Wasser 2%	3 Std.	1,63	1,61	1,2
	Ferrizitrat in Wasser 0,5%	3 Std.	1,69	1,71	—1,2
	Methylenblau in Wasser 0,01%	5 Std.	1,69	1,60	5,3
	Fluoreszein in Wasser 0,01%	3 Std.	1,69	1,70	-0,6
	Methylenblau in Wasser 0,01%	3 Tage	1,69	1,63	3,5
	Eosin in Wasser 0,01%	8 Tage	1,69	1,54	8,9
	Wasser	8 Tage	1,69	1,43	15,4
	Ammonmolybdat in Wasser 1%	8 Tage	1,69	1,61	4,7

Die Ergebnisse der Tabakbelichtungsversuche bei Verwendung von Photokatalysatoren sind in der Tabelle 105 zusammengestellt. Die Tabaksorten wurden bei diesen Versuchen mit wässerigen Lösungen der Katalysatoren bestäubt und dann belichtet. Es ergibt sich, daß viele Katalysatoren, die bei den Versuchen mit Lösungen stark auf die Nikotinsubstanz einwirken, im Tabak selbst das Nikotin viel schwächer bzw. langsamer abbauen. Ja, in manchen Fällen erfolgt sogar eine Zunahme des Nikotingehaltes. Diese Tatsache könnte vielleicht mit der Annahme erklärt werden, daß sich das Nikotin aus den Chlorophyllsubstanzen bildet, und daß manche Katalysatoren seine Bildung begünstigen[1]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß diese ersten orientierenden Versuche klar zeigen, wie verwickelt das Problem der photochemischen Tabakentnikotinisierung ist. Sie zeigen aber auch, daß die Nikotinsubstanzen photochemischen Einwirkungen zugänglich sind, durch

[1]) Vgl. die originellen Ansichten von H. Emde [Naturw. **17**, 699 (1929), und **18**, 539 (1930)], über die Entstehung von Nikotin bei dem Assimilationsprozeß.

welche Feststellung ein dankbares Arbeitsgebiet sich eröffnet. Was die technische Verwertung von Arbeiten in dieser Richtung betrifft, so ist es klar, daß der beste Weg zur Gewinnung von nikotinarmen und nikotinfreien Tabaksorten der natürliche photo-agrikulturchemische ist, d. h. die Züchtung entsprechender Tabakpflanzen [1]). Die Züchtungsmethode ist aber sicherlich auch am schwierigsten und langdauerndsten. Aus diesem Grunde wird es niemals an Versuchen fehlen, die gleichen Ergebnisse durch schnellere chemische Methoden zu erreichen. Diese Untersuchung stellt den ersten Versuch dar, photochemische Methoden in den Dienst dieser »beiden« Wege zu stellen.

Oxydation komplizierter organischer Körper.

Die Oxydation der meisten organischen Verbindungen wird durch das Licht in Gegenwart von Katalysatoren und ohne sie stark beschleunigt. Nach Palit und Dhar werden z. B. im starken Sonnenlicht unter Bildung von CO_2 oxydiert: Glykogen, Lezithin, Cholesterin, Butter, Eiweiß, Eigelb, stickstoffhaltige Körper, Kaliumpalmitat, -stearat, -oleat, -tartrat, -formiat, -zitrat usw., ferner Glyzerin, Galaktose, Arabinose, Rohrzucker, Lactose, Lävulose, Maltose, Glukose, Stärke, Harnstoff, Glyzin, α-Alanin, Hippursäure usw. $UO_2(NO_3)_2$, Eisensalze, ZnO und manche Farbstoffe wirken katalytisch. Nach Gaffron verhalten sich ähnlich: Casein, Serum, Hühnereiweiß in Gegenwart von Rosebengal, Porphyrine, Hämin, Salzen von Cu, Zn, Ag.

Das Blutplasma verändert sich nach Harris bei Sensibilisierung mit Methylenblau, Eosin, Erythrosin, Ferroammoniumzitrat, Ferrumchininzitrat, Chlorophyll, Hämoporphyrin. Ähnliche Beobachtungen wurden von Lieben bei Aminosäuren, Tyrosin, Tryptophan, Adrenalin, Pepton usw. gemacht.

Eiweißstoffe und Aminosäuren werden durch das Licht angegriffen. Es bilden sich dabei NH_3 und Nitrate. Es wird angenommen, daß sich zuerst H_2O_2 bildet, das die Oxydation bewirkt (Effront).

Der Photooxydation sind weiter zugänglich Carvon (Sernagiotto) und Stärkelösung (es bilden sich Zuckerarten) (Massol). Über Invertierung der Zuckerlösungen (Euler und Ohlsén) s. S. 768. Diastasen (Agulhon) sowie viele indifferente Stoffe des tierischen und pflanzlichen Organismus ergeben in Gegenwart von $UO_2^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen MeleküIverkleinerung (C. Neuberg). Gelatine und Leim werden stark verändert. Da Leim und Harze im Lichte dunkler werden, so wird dadurch auch das Vergilben der Papiere erklärt. Nur

[1]) Vgl. P. König, Natürliche nikotinfreie, nikotinarme und nikotinreiche Tabake, Chem.-Ztg. **54**, 715 (1930).

das englische Whatmanpapier soll nach Täuber lichtecht sein. Auch die Ferroresinate und ihre Mischungen mit Harz sind lichtveränderlich (Kimberley und Hirks). Die mit UV.-Licht bestrahlten Hölzer oxydieren sich und bilden Substanzen, deren Dämpfe die photographische Platte entwicklungsfähig machen und Strahlungswirkung vortäuschen (Freytag).

H. Agulhon, Chem. Ztg. **35**, 1237 (1911).
Effront, Chem. Ztg. **36**, 748 (1912).
H. Euler und H. Ohlsén, Jour. chim. phys. **9**, 416 (1911).
H. Freytag, Phot. Korresp. **72**, 2 (1936).
Gaffron, Bioch. Zeit. **179**, 157 (1926); Ber. Ber. **60**, 2219 (1927).
Harris, Bioch. H. **20**, 280 (1926).
Kimberley und Hirks, Bur. of Stand. **6**, 819 (1931).
Lieben, Bioch. Zeit. **184**, 453 (1927); **187**, 307 (1927).
Massol, Chem. Ztg. **35**, 333 (1911).
Palit und Dhar, Jour. phys. Ch. **29**, 376 (1925); **30**, 939 (1926); **32**, 1263, 1663 (1928); **34**, 993 (1930); Zeit. anorg. Ch. **191**, 150 (1930).
Sernagiotto, Gaz. Chim. ital. **47**, 150 (1917).
E. Täuber, Chem. Ztg. **53**, 449 (1929).

Baumwolle.

Die Rohbaumwolle fluoresziert hell, die rohmerzerisierte schwächer und die gebleichte fast gar nicht. Durch Belichtung mit UV-Licht werden die guten Eigenschaften (Dehnbarkeit, Festigkeit usw.) abgeschwächt. Die gebleichte Baumwolle ist am lichtempfindlichsten, die rohmerzerisierte am unempfindlichsten. Niedriger Feuchtigkeitsgrad erhöht die Empfindlichkeit. Die an der Oberfläche sich bildenden Zersetzungsprodukte schützen gegen weitere Zersetzung (Zierhold, Diss. Dresden (1928)). Coblentz und Mitarbeiter haben die Durchlässigkeit verschiedener Gewebe in UV. gemessen (Bur. of Stand. I, 105 (1928)). Von E. Hilbert (J. Soc. Dyes. Coul. *43*, 792 (1927)) wurde die Einwirkung des Lichtes auf gefärbtes Baumwollengewebe und von Crempe auf Seide und Kunstseide bei verschiedenen Wetterzustand untersucht (Zeit. Kunstseide, *9*, 462 (1927)).

Seide, Kunstseide und anderes.

Viele Forscher haben den Einfluß des Sonnen- und UV.-Lichtes auf Seide und Kunstseide, auf die Faser, Eiweiß usw. näher untersucht. Es handelt sich um komplizierte Photooxydationen. Zu nennen sind M. Harris und Mitarbeiter (Bur. of Standard **13**, 101 (1931), *13*, 151 (1934)); Doree und Dyer (Journ. Soc. Dyers and Col. *33*, 17 1917)), B. Homolka (Melliands Textilber. *5*, 584 (1925)), Crempe (Kunstseide *9*, 462 (1927)), Hermann, Melliands Text *5*, 745 (1924)), Vacek, Bioch. Journ. *21*, 457 (1927)), P. Wäntig, Zeit. angew. Chem. *36*, 357 (1923)), F. Schanz, Arch. ges. Phys. *164*, 445 (1916), I. Effront, Comp. rend. *154*, 1111 (1912), Palit und Dhar,

J. ph. Ch. *32*, 1263 1928); Lieben und Urban, Bioch. Z. *239*, 250 (1931).

Alkaloidtinkturen.

Alkaloidsalzlösungen und pharmazeutische Tinkturen verändern sich im Sonnen- und ultravioletten Licht; der Gehalt an Alkaloid vermindert sich [Rojahn; Österr. Ch. Zeitung *31*, 193 (1928)].

Schlangengift.

Nach Pisalix und Pasteur geht nach UV.-Belichtung die tötende Wirkung des Schlangengiftes der Viper (L. Aspis) verloren (Ch. Zentralbl. I, 2629 (1928).

Adrenalin.

Das ultraviolette Licht beschleunigt stark die Oxydation des Adrenalins in alkalischer Lösung; in HCl ist Adrenalin stabil [Vacek, Com. Soc. Biolog. *97*, 1331 (1927); Bioch. Journ. *21*, 457 (1927)].

Hefe.

Im Sonnenlicht und besonders im UV. wird das Wachstum der Hefe verzögert, ebenso auch im sichtbaren Licht bei Zusatz verschiedener Farbstoffe. Äskulin wirkt dagegen umgekehrt, weil es das UV. absorbiert. Na-benzoat verstärkt die Wirkung (D. Macht, Proc. Soc. Exp. Biolog. *23*, 638 (1926)).

Photokatalytische Oxydationen.

Karl Meyer hat eine große Anzahl organischer Verbindungen, z. B. organische Säuren, Olivenöl, Ölsäure, Ergosterin, Aldehyde, Ester, Cholesterin, Verbindungen mit Doppelbindungen usw. einer Photooxydation bei Gegenwart von Katalysatoren wie Eosin, Rhodamin, Chlorophyll usw. unterworfen. Bei sehr vielen Oxydationen trat Chlorophyll als der stärkste Katalysator auf [K. Meyer, Journ. biol. Chemistry, *103*, 39, 579, 607 (1933)].

Biologische Reaktionen.

Die Wirkung des Lichtes auf die Oxydation und andere Veränderungen von Plasma, Eiweißstoffen, Harnstoff usw. findet der Leser ausführlich in dem schönen Werk von Pinkussen, Photobiologie, G. Thieme Verl., Leipzig (1930) beschrieben.

Kinetik des Ausbleichens der Farbstoffe.

Von Lasareff wurde das Ausbleichen der Farbstoffe quantitativ untersucht und dabei zuerst das photochemische Absorptionsgesetz

direkt geprüft. Als Reaktionskomponenten wurden folgende Farbstoffe gewählt: Pinaverdol, Lepidinzyanin, Zyanin, Pinachrom, Chinaldinzyanin u. a. Diese wurden in Form von dünnen Kollodiumhäutchen auf Glas aufgetragen und spektral zerlegtem Licht ausgesetzt. Unter der Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft erfolgt ein Ausbleichen. Somit stellt diese Reaktion eine Photooxydation mit zwei Reaktionskomponenten dar, einer lichtempfindlichen und einer nicht lichtempfindlichen. Nach unseren Anschauungen (S. 375) muß die Reaktionsgleichung folgendermaßen lauten:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KI}{p}\,[1 - e^{-ip(a-x)}]\,(b-x).$$

Da aber der Sauerstoff der Luft unter den gewählten Versuchsbedingungen seine Konzentration b nicht ändert, so tritt b an die Stelle von $b - x$, und wir erhalten die einfachere Gleichung:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KIb}{p}\,[1 - e^{-ip(a-x)}].$$

Der Farbstoffgehalt läßt sich zwar nicht direkt, wohl aber durch Messung der Lichtintensitätsveränderung infolge des Ausbleichens bestimmen. Das kann auf spektralphotometrischem oder bolometrischem Wege geschehen. So wurde auch von Lasareff verfahren. Zu gleicher Zeit hat er auch die vom Farbstoff absorbierte Lichtmenge direkt bestimmt. Auf diese Weise konnte er prüfen, ob zwischen der umgesetzten Stoffmenge und der absorbierten Lichtmenge eine direkte Proportionalität besteht; seine Versuche bestätigten das Grotthuss-van't Hoffsche Gesetz aufs beste. In den Fig. 215, 216 sind Versuchsergebnisse für zwei Farbstoffe angeführt; die punktierte Kurve bedeutet die absorbierte Lichtmenge und die ausgezogene die umgesetzten Stoffmengen. Abszisse ist die Wellenlänge in mμ.

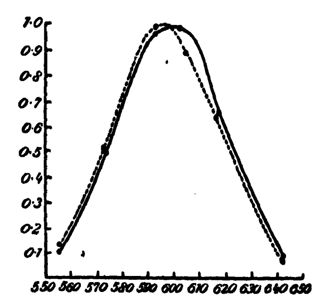


Fig. 215. Ausbleichen des Zyanins.

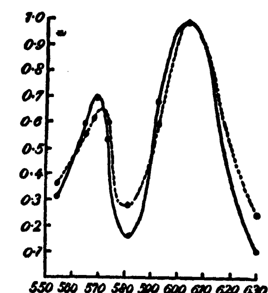


Fig. 216. Ausbleichen von Pinazyanol.

Die punktierten Kurven bedeuten die absorbierten Lichtmengen, die ausgezogenen Kurven die umgesetzten Stoffmengen.

Wie wir sehen, fallen die beiden Kurven vollständig zusammen, weil man es hier in beiden Fällen mit reinen Streifen der photochemischen Absorption zu tun hat, die durch keine thermische Absorption beeinflußt werden.

Bei den geringen Sauerstoffdruckänderungen hat sich auch die obige allgemeine Formel als richtig erwiesen; dagegen strebte die Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation des Druckes bis 150 Atm. ebenfalls einem Grenzwerte zu, so daß die allgemeine Formel folgende Gestalt erhält:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{KI}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right]\left[1 - e^{-k'y}\right],$$

wo y die Konzentration von O_2 und k′ die zugehörige Konstante bedeuten.

Nach Lasareff könnte man sich dies so erklären, daß schließlich alle aktiven Moleküle mit O_2 reagieren und ein weiteres Steigen der O_2-Menge ohne Einfluß ist. Zschodro hat gefunden, daß auch die Zahl der sich bildenden ionisierten Farbstoffmoleküle proportional der absorbierten Lichtmenge und der proreagierten Stoffmenge ist. Es wurde die Änderung der Leitfähigkeit gemessen.

Obgleich bei der Lichteinwirkung viel Energie absorbiert wird (auf 1 g Farbstoff absorbiert Pinaverdol 117000 Kal., Lepidinzyanin 58000, Zyanin 48000, Pinachrom 30000, Chinaldinzyanin 16000), so soll für die photochemische Arbeit nur ein geringer Teil davon zur Verwendung kommen. Nach Berechnungen von Winther soll auf ein Lichtquant etwa $^1/_{500}$ Molekel kommen.

Von Schwezoff und Wawilow wurden die Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktion unter denselben Versuchsbedingungen bestimmt und für Zyanin = 1,06, Pinachrom = 1,07, Pinaverdol = 1,07, Pinazyanol = 1,04 gefunden.

Weiter hat Lasareff gefunden, daß kontinuierliche und intermittierende Belichtung, falls die absorbierten Lichtmengen dieselben sind, auch dieselbe Wirkung hervorrufen. Da weder Dunkelreaktionen noch Nachwirkungserscheinungen auftreten, so war dieses Verhalten vorauszusehen, (s. S. 343). Bei der Temperatur der flüssigen Luft tritt in den Kollodiumplättchen bei Zyanin eine Verengung und bei Pinazyanol eine Spaltung des Absorptionsstreifens in zwei Streifen ein. Bei festem Zyanin, ohne Kollodium, war überhaupt keine Veränderung festzustellen. Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit wächst periodisch mit der Konzentration des Farbstoffes (Predwoditeleff und Netschajeva, vgl. S. 294). Über die Demonstrationsversuche zum photochemischen Absorptionsgesetze mit Hilfe des Farbstoffausbleichens s. J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, 2. Aufl. S. 233 (1928).

Weigert fand, daß die Lichtempfindlichkeit des Zyanins sehr viel schneller abnimmt als die jeweils absorbierte Lichtmenge und zieht daraus weitgehende Schlüsse.

Methylenblau zeigt ein etwas abweichendes Verhalten, indem es bei Abwesenheit von Sauerstoff im Licht farblos und im Dunkeln nicht regeneriert wird; bei Anwesenheit von Sauerstoff wird es im Dunkeln wieder blau, und äußerlich scheint es die frühere Farbe gewonnen zu haben. Die nähere Untersuchung hat aber ergeben, daß nur bei kürzeren Wellen die Absorption dieselbe Größe hat wie anfangs, bei längeren dagegen ist ein Unterschied deutlich bemerkbar. Es erfolgt also im Licht eine chemische Umlagerung oder Zersetzung, und durch Sauerstoff wird das entstandene Produkt oxydiert. Aus diesem Grunde erfolgt beim Belichten bei Anwesenheit von Sauerstoff kein vollständiges Ausbleichen von Methylenblau, weil ein Teil oxydiert und wieder gefärbt wird.

Hübl und Gebhard fanden, daß das Ausbleichen des Methylenblaus nicht umkehrbar ist und nur in Gegenwart von Glyzerin stattfindet; weiter vermutete Gebhard, daß die Lasareffsche Gelatine Hydrosulfit enthalten habe, was auf den Vorgang einen ausschlaggebenden Einfluß haben müsse. Es ist daraus ersichtlich, daß diese Reaktion noch eines gründlichen Studiums bedarf und ihr Mechanismus keineswegs als geklärt aufzufassen ist.

Kögel und Steigmann haben die wichtige Beobachtung gemacht, daß das kurz belichtete Methylenblau reduzierende Eigenschaften erhält, nämlich aus $AgNO_3$ metallisches Silber in kolloidaler Form ausscheidet. Nimmt man zum Versuch Methylenblaugelatinepapier, belichtet es 1—2 Sekunden und taucht es in Silbernitratlösung, so erhält man ein latentes Silbermetallbild, das man auf gewöhnliche Weise mit physikalischen Entwicklern entwickeln kann. Ähnlich verhalten sich auch viele andere Farbstoffe, z. B. Dizyanin, Eosin, Rhodamin, Erythrosin, Thioflavin, Phenosafranin usw., nur sind sie nicht so lichtempfindlich, d. h. sie erfordern eine längere Exposition. Der Primärprozeß besteht allem Anschein nach in der Bildung von naszierendem Wasserstoff. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich Farbstoffe finden werden, die eine ebenso große Lichtempfindlichkeit, wie die Silbersalze besitzen, und das könnte zu einer neuen Form der Bilderwiedergabe führen.

Das Ausbleichen von Methylenblau wird nach Kögel durch Zusatz von Alanin, Glykokol, Thiosinamin u. a. stark katalytisch beschleunigt. Ähnlich wirkt auch die Gelatine, weil sie verschiedene Sulfoverbindungen enthält. Rotes Licht wirkt stärker als blaues. Auch gegen Röntgenstrahlen ist dieser Farbstoff empfindlich. Ähnlich verhalten sich auch viele andere Farbstoffe. Nürnberger und Arnow haben gezeigt, daß

die Lichtabsorption im Ultraviolett bei seitlichem Belichten mit Ultraviolett sich verändert.

Lasareff betrachtet theoretisch auch den Fall, daß sich zwei Streifen der photochemischen Absorption übereinanderlagern, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeiten in den beiden Streifen wie 1 zu 5 verhalten. In der Fig. 217 sind die Verhältnisse durch die entsprechenden Kurven veranschaulicht. *CC* bedeutet die Farbstoffabsorptionskurve, *A* und *B* die Absorptionskurven für die beiden Streifen einzeln; *a* und *b* bedeuten die umgesetzten Stoffmengen für *A* und *B*, die *cc*-Kurve bedeutet die Summe der umgesetzten Stoffmengen; die Ordinaten der Kurven *CC* und *cc* sind einander nicht proportional, ihr Verhältnis wird durch die Kurve *DD* charakterisiert.

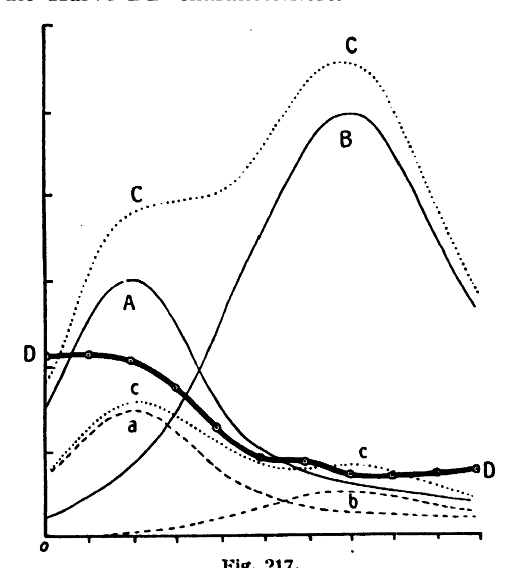


Fig. 217.
Ein Fall der Übereinanderlagerung zweier Streifen A und B der photochemischen Absorption.

Pinazyanol ergibt z. B. eine solche kompliziert gebaute Absorptionskurve, die sich bei sehr tiefen Temperaturen in zwei Streifen trennen läßt.

Interessant wäre es, ähnliche quantitative Messungen bei Isozyaninen anzustellen, die nach Miethe zwei getrennte Absorptionsstreifen besitzen, wobei der eine im langwelligen Gebiete des Spektrums liegt.

Von Wawilow wurde der Reaktionsverlauf im Dunkeln bestimmt. Der Temperaturkoeffizient besitzt hier einen viel größeren Wert als im Licht (S. 833), er ist durchschnittlich = 3,0. Die Ord-

nung der Reaktion ist auch in manchen Fällen eine andere; so reagiert z. B. Zyanin im Dunkeln nach der zweiten Ordnung, im Licht nach der ersten; Lepidinzyanin ergibt in beiden Fällen die erste Ordnung. Die Reaktion des Ausbleichens erfolgt auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, aber seine Gegenwart beschleunigt die Reaktion. Ganz reine Farbstoffe ohne Kollodium bleichen nicht aus. Es ist anzunehmen, daß das Kollodium als Oxydator wirkt und als eine aktive Reaktionskomponente auftritt oder katalytisch wirkt. Ob es auch photochemisch aktiv ist, läßt sich ohne Versuche nicht voraussagen. Nach Homolka scheint es der Fall zu sein. Nach ihm entwickelt das Kollodium beim Belichten mit sichtbarem Licht NO_2. Man kann damit Lichtbilder herstellen, indem man als Indikator 9-Aminophenanthren benutzt, das mit NO_2 einen in Benzol unlöslichen roten Farbstoff bildet. Der Sauerstoff tritt als zweiter Hilfsoxydator auf. Der Reaktionsmechanismus muß demzufolge von allen oben genannten Faktoren, wie Farbstoff, Sauerstoff, Kollodium als Nitrokörper, Feuchtigkeit, und von ihren Mengenverhältnissen zueinander abhängen. Als Beispiel für die Teilnahme des Kollodiums an der Reaktion kann das Kristallviolett dienen. Durch Austritt der Nitrogruppe aus der Nitrozellulose und seine Einwirkung auf den Farbstoff wird dieser blaugrün. Da die Nitrozellulose aus Fadenketten besteht (s. S. 785), so wird sich jede Veränderung ihrer Lage, der Spannungen usw. durch irgendwelche optischen Effekte im polarisierten Licht bemerkbar machen. Was die vergleichenden Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Farbstoffen und Lösungsmitteln anbetrifft, so muß noch berücksichtigt werden, daß der gewöhnliche Äther, der zur Auflösung von Kollodium verwendet wird, folgende Verunreinigungen enthalten kann: H_2O_2, O_3, Aldehyde, Vinylalkohol, S-Verbindungen, Ätherperoxyde, H_2O, Alkohol u. a., und daß die Zellulose beim Verbrennen eine Asche aus SiO_2 und aus Fe_2O_3 ergibt. Alle diese Faktoren können auf die Kinetik des Ausbleichens verschiedener Farbstoffe verschieden katalytisch wirken [s. Merck, Prüfung der chemischen Reagentien (1931)].

Im Dunkeln bilden sich bei erhöhter Temperatur noch unbekannte gasförmige Produkte, die die Reaktion beschleunigen. Bei Pinazyanol ist der Prozeß noch komplizierter, indem sich farbige feste Zwischenprodukte bilden, die weiter ausbleichen.

Der Reaktionsmechanismus beim Ausbleichen der Farbstoffe in dünnen Kollodiumhäutchen ist also gar nicht so einfach, wie man es dem ersten Anschein nach vermuten möchte. Wird eine Pinazyanolkollodiumschicht mittels polarisierten Lichtes ausgebleicht, so wird nach Weigert die Lamelle dichroitisch. Das bedeutet, daß das Licht außer den photochemischen noch photomechanische Wirkungen ausübt, die wohl mit einer Volum- und Spannungsveränderung der im

Medium eingebetteten aktiven Moleküle im Zusammenhang stehen. Ähnlich verhalten sich auch die Silbergelatinelamellen.

Weigert fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation von Fluoreszeinammonium und Erythrosin durch Sauerstoff umgekehrt proportional der Sauerstoffkonzentration ist, d. h., daß der Sauerstoff nicht nur oxydierend, sondern auch, als negativer Katalysator, hemmend wirkt. Die Versuche wurden in wäßriger Lösung unternommen und nicht weiter verfolgt.

Kinetik des Farbstoffausbleichens.

Gebhard, Jour. prakt. Chem. **84**, 561 (1911).
Homolka, Phot. Korresp. **57**, 239 (1920).
Hübl, Wien. Phot. Mitt. (1911); Phot. Rundschau, 9 (1912).
G. Kögel, Phot. Ind. **29**, 296 (1931).
G. Kögel und Steigmann, Phot. Ind. 1141 (1925); Chem. Ztg. 300 (1925). Vgl. H. Schmidt, Zeit. wiss. Phot. **24**, 223 (1926).
P. Lasareff, Ann. Phys. **24**, 661 (1907); **37**, 812 (1912); Zeit. phys. Chem. **78**, 657 (1912); **98**, 94 (1921); **100**, 266 (1922); C. R. **177**, 1436 (1923); Far. Soc. **21**, 475 (1925).
Miethe, Chem. Ind. **26**, 432 (1903).
C. Nürnberger und Arnow, Jour. phys. chim. **38**, 71 (1934).
Predwoditeleff und Netschajeva, Zeit. Phys. **32**, 226 (1925).
B. Schwezoff, Zeit. wiss. Phot. **9**, 65 (1910).
E. Warburg, Preuß. Akad. 1233 (1918).
Wawilow, Zeit. phys. Chem. **100**, 220 (1922); Arch. Sci. Phys. Moskau I, 22 (1918).
F. Weigert, Zeit. Phys. **5**, 410 (1921); Naturwiss. **9**, 583 (1921).
Ch. Winther, Zeit. wiss. Phot. **11**, 92 (1911).
Zschodro, Petersb. Akad. (1919); Jour. phys. chim. **26**, 59, 178 (1929).

Farbstoffoxydationen.

Da die Farbstoffe eine große Verwendung als Sensibilisatoren in der Photographie, besonders in der Farbenphotographie, in der Biologie, der Therapie und in der Technik finden, so ist eine nähere Kenntnis ihrer photochemischen Eigenschaften erforderlich. Viele Farbstoffe werden durch Oxydation gebleicht und dabei durchgreifend zersetzt. Die Minderzahl ändert dabei ihre Farbe. Die Farbstoffe stellen uns Derivate verschiedener Grundsubstanzen dar, nach denen sie eingeteilt werden. Da die Molekeln des Ausgangsstoffes, aus dem die verschiedenen Farbstoffe aufgebaut werden, auch für die photochemischen Eigenschaften ausschlaggebend sein müssen, so können wir dieselbe Einteilung auch für unsere photochemische Klassifikation beibehalten.

Verdienstvolle Untersuchungen über die Farbstoffoxydationen verdanken wir K. Gebhard, Limmer, Kögel, Curtis, Holmes und anderen.

Curtis, Jour. Amer. Ch. Soc. **42**, 720 (1920).
Gebhard, Diss. Marburg. Zeit. angew. Ch. **22**, 2984 (1909); **23**, 820 (1910); Ber. Ber. **43**, 751 (1910).
Holmes, Jour. Amer. Ch. Soc. **44**, 1002 (1932).
Kögel, Photogr. Korresp. **224**, 258 (1918).
Limmer, Ausbleichverfahren, Halle (1911).

I. Die Triphenylmethanreihe.

Die Triphenylmethanreihe bildet eine große Farbstoffklasse. Diese Farbstoffe sind Derivate des Triphenylmethans $(C_6H_5)_3CH$, dessen Struktur auf folgende Weise veranschaulicht werden kann:

$$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} \quad \text{oder} \quad \bigcirc\!-\!\overset{H}{\underset{\bigcirc}{C}}\!-\!\bigcirc$$

Die Wasserstoffe der Phenylradikale können durch verschiedene Gruppen, wie die Amino-NH_2, Methyl-CH_3, Karbonyl-CO, Hydroxyl-OH, Benzyl-, Äthyl-Gruppe usw. ersetzt werden.

Werden die Farbstoffe durch naszierenden Wasserstoff reduziert, so erhält man farblose Verbindungen, die sogen. Leukoverbindungen. Bei der Oxydation durch Sauerstoff erhalten sie ihre frühere Farbe wieder. Die Oxydation oder Farbstoffbildung aus den Leukobasen wird durch das Licht sehr stark gefördert. In den meisten Fällen erfolgt sie nur im Licht. Bei weiterer Oxydation verbleicht der Farbstoff wiederum infolge der durchgreifenden Zersetzung des Moleküls.

Die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe müssen alle lichtempfindlich sein, weil ihr Kern drei Benzolringe enthält, die nach den auf S. 388 erläuterten Anschauungen photochemisch aktiv sind. Der Einbau der verschiedenen Gruppen und Radikale verschiebt nur das Absorptionsspektrum mehr oder weniger stark nach den längeren Wellen hin und macht die Molekel lichtempfindlicher.

Als Träger der Photoaktivität ist die Gruppe

$$=C=\langle\quad\rangle=N\langle$$

anzusehen. Andere Gruppen und Radikale schwächen oder stärken die Lichtempfindlichkeit.

Die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe können in folgende Haupttypen eingeordnet werden:

1. Diamidotriphenylmethan- oder die Bittermandelölgrüngruppe.

Muttersubstanz dieser Gruppe ist Diamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases} \text{ oder } NH_2\langle\quad\rangle-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\langle\quad\rangle NH_2 \text{ oder}$$

(mit Phenylring am zentralen C)

$$\begin{matrix}H & & C_6H_4NH_2\\ & C & \\ C_6H_5 & & C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

Durch Oxydation dieser Substanz erhält man das Döbnersche Violett, einen sehr unbeständigen Farbstoff.

Ersetzt man in dem Grundstoff den Wasserstoff der Amidogruppe durch Methylgruppen, so erhält man den farblosen Farbstoff Leukomalachitgrün. Durch Oxydation erhält man hieraus Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}OH & & C_6H_4N(CH_3)_2\\ & C & \\ C_6H_5 & & C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Dieser Farbstoff bildet mit Zinkchlorid oder Oxalsäure verschiedene Doppelsalze, die unter den Namen Malachitgrün, Bittermandelölgrün, Viktoriagrün bekannt und sehr wertvoll sind.

Die Kinetik des Ausbleichens des Malachitgrüns hat Ariga[1]) untersucht und den Verlauf monomolekular gefunden. Die Oxydation von Leukomalachitgrün in Monochloressigsäure in Gegenwart von $UO_2(NO_3)_2$ haben Ghosh und J. Mukerji[2]) kinetisch verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall der Lichtintensität und der Konzentration des Uranylsalzes proportional. Das photochemisch wirksame Gebiet ist 478 bis 410 mμ. Weitere kinetische Untersuchungen stammen von Carroll[3]) her. Das Ausbleichen kann auch mit SO_2 herbeigeführt werden; der Prozeß ist reversibel (Holmes).

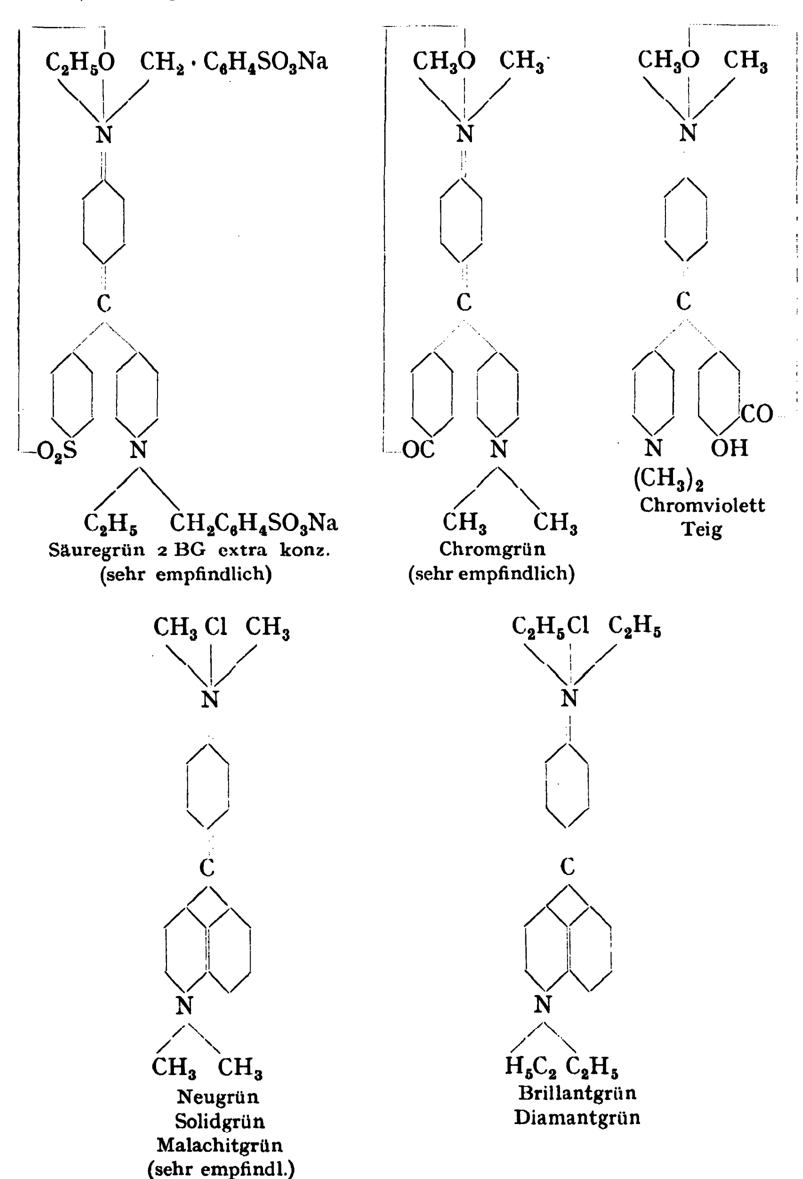
Setzt man statt der Methyl- die Äthylgruppe C_2H_5 ein, so erhält man Brillantgrün. Ersetzt man in einer Amidogruppe den Wasserstoff durch zwei Äthylgruppen, im anderen durch zwei sulfurierte Benzylgruppen, so erhält man Säuregrün.

Substituiert man noch in den Phenylgruppen den Wasserstoff

---

1) Ariga, Bull. Soc. Ch. Japan. **2**, 65 (1927).
2) J. Ghosh und J. Mukerji, Indian Jour. Ch. Soc. **4**, 343 (1927).
3) B. Carroll, Jour. phys. Ch. **30**, 130 (1925).

durch Nitrogruppen, so erhält man verschiedene **Nitrofarbstoffe**. Hier seien die Konstitutionen einiger der am meisten gebräuchlichen Farbstoffe angeführt:



2. Triamidotriphenylmethan- oder Rosanilingruppe.

Diese Gruppe kann ihrerseits in zwei Untergruppen geteilt werden. Die erste hat zur Muttersubstanz das Triamidotriphenylmethan und bildet die sogenannte Pararosanilinverbindungen; die Farbstoffe der zweiten Untergruppe sind Derivate von m-Toluyldiphenylmethan, das sind die sogenannten (Homo-)Rosaniline. Die Muttersubstanz der ersten Untergruppe Pararosanilin besitzt folgende Struktur:

$$OH-C\begin{cases}C_6H_4(NH_2)\\C_6H_4(NH_2)\\C_6H_4(NH_2)\end{cases}$$

und die Muttersubstanz der zweiten Untergruppe Rosanilin oder Triamidodiphenyltolylcarbinol besitzt folgende Struktur:

$$OH-C\begin{cases}C_6H_4(NH_2)\\C_6H_4(NH_2)\\C_6H_3(CH_3)(NH_2)\end{cases}$$

oder

$$NH_2\langle\ \rangle-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\langle\ \overset{CH_3}{}\ \rangle NH_2$$

(drittes Ringsystem unten mit NH_2)

Dieser Farbstoff ist rot. Baut man Methylgruppen in das Amidoradikal ein, so erhält man violett gefärbte Farbstoffe mit um so tieferem Farbton, je mehr Methylgruppen eingebaut werden.

Ersetzt man alle Wasserstoffe durch Methylgruppen, so erhält man die methylvioletten Farbstoffe oder Hexamethylpararosanilin:

$$OH-C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$$

Das Chlorhydrat dieser Verbindung trägt den Namen Kristallviolett. Statt der Methylgruppe können wir die Äthylgruppe einführen; dann erhält man Äthylviolett. In ähnlicher Weise können wir auch die Benzylgruppe und andere einführen.

Fuchsin und Parafuchsin sind die Salze von Rosanilin und Pararosanilin. Durch Addition von Chlormethyl an das Kristallviolett erhält man Methylgrün (auch Lichtgrün). Durch Einführung anderer Gruppen erhält man Viktoriablau B, Wasserblau, Spritblau, Lichtblau, Alkaliblau (Triphenylrosanilin) usw.

Fuchsin (Rubin) (wenig empfindl.)	Methylviolett Violett B	Kristallviolett (sehr empfindlich)
H Cl H / N / C; H_2N, NH_2, CH_3	CH_3 Cl CH_3 / N / C; $(CH_3)_2N$, $NHCH_3$	CH_3 Cl CH_3 / N / C; $(CH_3)_2N$, $N(CH_3)_2$

Weyde, Frankenburger und Zimmermann haben am Kristallviolett ein Gleichgewicht von der Form:

$$\text{Kristallviolett} \underset{\text{Licht}}{\overset{\text{Dunkel}}{\rightleftarrows}} \text{Leukozyanid}$$

festgestellt. Die Reaktion wurde mit Licht von 313—254 mμ bei —6^0 bis 40^0 untersucht. Der Temperaturkoeffizient im Licht ist gleich 1,00, im Dunkeln 5.

Die Nitrilform wird ihrerseits noch oxydiert, so daß der Prozeß eigentlich irreversibel ist. Er tritt aber erst bei sehr starker und langer Belichtung merklich auf und wird durch die ultravioletten Strahlen von etwa 330 mμ bedingt. Das ganz reine Nitril entfärbt sich im Dunkeln sehr langsam, dagegen sehr rasch bei Zusatz von KCN, und zwar um so stärker, je größer die Konzentration des KCN ist. Wasser, auch in sehr geringen Mengen, hemmt den Prozeß stark. Die Quantenausbeute war zwar nahezu Eins; da man aber mit einem 98%igen, im besten Falle mit einem 99%igen Alkohol gearbeitet hat, so hängt diese Quantenausbeute sicherlich von dem zufälligen Wert des Wassergehalts ab; bei ganz wasserfreiem Alkohol wird man wohl einen anderen Wert bekommen. Die Verhältnisse sind hier denen bei der Nitrobenzaldehydumlagerung weitgehend ähnlich (s. S. 662). Auch hier wäre es erwünscht, mit anderen wasserfreien Lösungsmitteln zu arbeiten.

Lifschitz und Joffé haben die Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe bei den Lösungen von Kristallviolett, Malachitgrün, Pararosanilin, Viktoriablau und anderen Stoffen untersucht und ge-

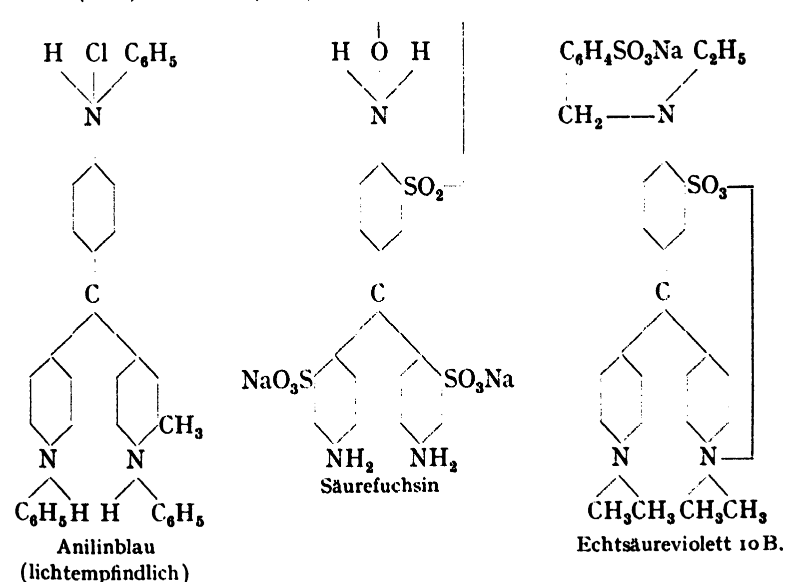
funden, daß sich diese im Licht aus einem Nichtelektrolyten in einen Elektrolyten umwandeln:

$$[p\text{-}NH_2C_6H_4]_3\text{-}COH \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} \left[C{=}\left(\begin{array}{l} \text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 \\ {=}C_6H_4{=}NH_2 \\ \text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 \end{array} \right) \right] OH$$

Carbinol, farblos, Nichtelektrolyt. — Gefärbte Farbstoffbase, Elektrolyt.

Das Leukosulfit des Kristallvioletts besitzt ein Absorptionsmaximum, das dem Maximum der Hautabsorption und dem der Erythemkurve sehr nahe liegt. Deshalb kann man die Substanz als ein Dosimeter für diesen Teil des Ultravioletts benutzen und die Lichtstärke des Dornogebiets nach der Stärke der eingetretenen Blaufärbung schätzen. Im Dunkeln geht die Färbung wieder zurück. Als noch besser für diesen Zweck hat sich das Leukosulfit des Fuchsins erwiesen (Näheres darüber s. Frankenburger, Ber. d. zweiten intern. Lichtforschungskongresses zu Kopenhagen, S. 513 (1932), wo auch die ganze Literatur über diese Frage angeführt ist).

Weyde, Frankenburger und Zimmermann, Zeit. phys. Ch. **67**, 276 (1932).
Lifschitz und Joffé, Zeit. phys. Chem. **97**, 426 (1921); Ber. Ber. **53**, 1919 (1919); **61**, 1463 (1928).



Anilinblau (lichtempfindlich)

Säurefuchsin

Echtsäureviolett 10B.

$CH_3\,Cl\ \ CH_3$

N

C

$(CH_3)_2N$ $NH\,C_6H_5(X)$

Viktoriablau,
ersetzt man $C_6H_5(X)$ durch C_2H_5,
so erhält man Neuviktoriablau.

H $C_6H_4SO_3$

N

C

$NaO_3SH_4C_6N$ $N—C_6H_4SO_3Na$

H   H

Wasserblau
(sehr lichtempfindlich.)

$(C_2H_5)_2N$ —C= $=N(C_2H_4)_2$

SO_3

HO

$SO_3\,\frac{1}{2}\,Ca$

Patentblau V

$CH_3\ \ CH_3$

N

C=N H Cl H

N

$CH_3\ \ CH_3$

Auramin

3. Die Trioxytriphenylmethan- oder die Auringruppe. Die Muttersubstanz hat die Struktur:

$$CH\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{cases},\quad \text{daraus erhält man Aurin:}\quad C\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\\C_6H_4O\end{cases}\quad \text{oder}$$

OH⟨ ⟩—C—⟨ ⟩OH

O

Die Farbstoffe dieser Gruppe sind von schwach saurem Charakter, werden auch Phenolfarbstoffe genannt und sind wenig wertvoll.

Xanthene.

4. Die Triphenylmethankarbonsäure oder die Eosingruppe.

Die Muttersubstanz besitzt die Struktur:

$$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4COOH\end{cases}\quad \text{oder}$$

H COOH

⟨ ⟩—C—⟨ ⟩

Das Anhydrid der Karbinolverbindung dieser Säure besitzt folgende Struktur:

$$C_6H_4\langle\rangle O,\ CO;\quad C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}\quad \text{oder}$$

O CO

⟨ ⟩—C—⟨ ⟩

Ersetzt man in dieser Verbindung die Phenylgruppe durch die Phenolgruppe, so erhält man Phenolphthalein:

$$C_6H_4\langle\rangle O,\ CO;\quad C\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{cases}$$

dessen Kalisalz rotgefärbte Lösungen ergibt.

Nimmt man aber statt Phenol Resorzin, so erhält man das Resorzinphthalein oder Fluoreszein, einen gelben, stark fluoreszierenden Farbstoff mit folgender Struktur:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad OH \\ \qquad\qquad C_6H_3\langle \\ \qquad C\langle \qquad\qquad \rangle O \\ \qquad\qquad C_6H_3\langle \\ C_6H_4\langle\rangle O \qquad\quad OH \\ \quad CO \end{array}$$

Das Tetrabromfluoreszein ist rot gefärbt, sein Kalisalz heißt Eosin. Eosin entfärbt sich mit Neosalvarsan; im Dunkeln kehrt die Farbe zurück. Bei langer Belichtung entsteht eine fluoreszierende Substanz. Auch Methylenblau verhält sich ähnlich. Durch Einstellung von Chlor, Brom und Jod in verschiedenen Mengen erhält man: Erythrosin, Phloxin, Rose bengale usw. Nach Blum und Spealman[1]) besteht der Mechanismus des Ausbleichens der Farbstoffe der Fluoreszeingruppe darin, daß der durch das Licht aktivierte Farbstoff das H_2O zu H_2O_2 oxydiert; dieses wirkt wieder auf den Farbstoff oxydierend.

Nach längerer Bestrahlung von Eosin erhält man HBr, Oxalsäure und Phthalsäure (A. Heffter[2])). Eine mit Eosin versetzte Ferrosulfatlösung gibt im Licht einen $Fe(OH)_3$-Niederschlag (Edlefsen[3])).

Die schönen roten Farbstoffe, die Rhodamine, sind nichts anderes als die Phthaleine des Metaamidophenols, dessen Struktur die folgende ist:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_3\langle N(C_2H_5)_2 \\ \qquad C\langle \qquad\qquad \rangle O \\ \qquad\qquad C_6H_3\langle N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4\langle\rangle O \\ \quad CO \end{array}$$

Das basische Chlorhydrat ist das gewöhnliche Rhodamin, das eine wundervolle rote Fluoreszenz aufweist.

Diese Farbstoffe sind als starke Photokatalysatoren für verschiedene Reaktionsklassen bekannt. Sie werden auch zum Sensibilisieren im gelbgrünen Gebiete der photographischen Platten verwendet.

---

1) Blum und Spealman, Jour. phys. Ch. **37**, 1123 (1933).
2) Heffter, Berl. Ber. **18**, 3633 (1905).
3) Edlefsen, Münch. med. Wochenschr. **51**, 1585 (1904).

O
C
HOOC
O
OH
Fluoreszein

O
$NaOOCC_6H_4$—C O
O
Das Natriumsalz des Fluoreszeins heißt Uranin

O
Br Br
C
O
NaOOC
Br Br
ONa
Eosin

O
J J
C
O
KOOC Cl
Cl Cl J J
Cl OK

Rose bengale (sehr empfindlich)

CH_3 Cl CH_3
N
C
O
CH_2CH_2
COOH
$N(CH_3)_2$

Rhodamin S (wenig empfindlich)
Thiosinamin sensibilisiert stark (Kögel)

Akridinfarbstoffe.

CH_3 Cl CH_3
N
C N
$(CH_3)_2N$
Akridinorange R

Thiazine.

CH_3Cl CH_3 N N S N $N(CH_3)_2$

Lauths-Violett (Thionin)

H_2N N S Cl NH_2

oder

$N(CH_3)_2$ N S – Cl $N(CH_3)_2$

Methylenblau

Nach Kögel[1]) sind bestimmte Klassen von Verbindungen der Triphenylmethanreihe, Akridinreihe, Isozyanine sehr lichtempfindlich; sie wirken bakterizid und ergeben eine H-aktivierung.

Eosin wirkt nach Tappeiner bakterizid, was von Noack[2]) durch die Bildung von aktivem Sauerstoff erklärt wird.

Nitrofarbstoff.

O KO_3S NO_2 N O OK

Naphtholgelb S.

Oxazine.

H_3C $(H_3C)_2N$ N O Cl $N(CH_3)_2$

Kaprilblau O 9N

H_2N N O Cl $N(CH_3)_2$

Nilblau

[1]) Kögel, Phot. Indust. **29**, 296 (1931). Ber. intern. Kongr. Photogr. **8**, 363 (1931).

[2]) K. Noack, Bioch. Zeit. **183**, 55 (1927).

Rein sind die beiden Farbstoffe beständig. Bei Zusatz von Diäthylthiosinamin bleichen sie rasch aus. Auf die photographische Platte wirken sie stark desensibilisierend, aber auch schleiernd.

Azine.

Phenosafranin — Rosindon

Phenosafranin ist der bekannteste Desensibilisator für photographische Platten. Das sulfurierte Rosindon ist im Handel unter dem Namen Rosindulin 2B bekannt. Im Lichte ist es beständig, wird aber bei Zusatz von Diäthylthiosinamin stark gebleicht.

Die Fulgide.

Die Fulgide zeigen bekanntlich die Phototropieerscheinungen (vgl. S. 671), aber manche von ihnen bleichen im Licht auch sehr schnell aus, wie es Stobbe gefunden hat. So bleicht z. B.

	in Minuten		
	rein	auf Papier	mit Nitrobenzol sensibilisiert
Rotes Fulgid	20	12	2,0
Gelbes Fulgid	30	10	2,5
Dizyan	18	8	2,0

aus, so daß auch diese Farbstoffklasse in der Farbenphotographie verwendet werden kann. Bisher wurde aber kein grünes Fulgid gefunden und deshalb wurde das grünliche Dizyan als Ersatz verwendet. Ebenso wurde noch kein Mittel zur Fixierung gefunden. Die allgemeine Formel der Fulgide ist folgende:

$$\begin{array}{l} R_1R_2C{=}C{-}C{=}O \\ \qquad\qquad\quad\;\; \rangle O \\ R_3R_4C{=}C{-}C{=}O \end{array}$$

Curcumin.

Nach Kögel[1]) ist das gelb aussehende Curcumin von der Zusammensetzung

[1]) G. Kögel, Photogr. Korresp. **68**, 41 (1932).

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CO-CH=CH\langle\quad\rangle OH \quad (OCH_3) \\ CO-CH=CH\langle\quad\rangle OH \quad (OCH_3) \end{array}\right.$$

wenig lichtempfindlich. Gibt man seiner alkoholischen Lösung etwas Allozyan oder Kryptozyanin hinzu, so bleicht es schnell aus. Zugesetzt zu Benzaläthophenon, wirkt es selbst als Sensibilisator, indem es diese Substanz rot färbt. Beim Ansäuern wird die Mischung gelb.

Lichtechtheit der Farbstoffe.

Scharwin und Pakschwer[1]) haben die Farbveränderung von Berlinerblau, Anilinschwarz, Küpenfarbstoffen, Chinondiakridongelb mit H_2, Methylenblau, Diaminreinblau, Kristallviolett, Kongorot, Eosin auf Baumwolle, Tonplatten, Filtrierpapier im Sonnenlicht und Hg-Licht untersucht und auch die Zersetzung der Farben und der Zellulose selbst näher geprüft. Es bildet sich dabei CO_2. Auch die Photolyse von Stärke und Zucker haben sie untersucht. Die Lichtechtheit verschiedener Farbstoffe auf Baumwolle haben auch Haller, Ziersch und Sommer[2]) untersucht. Der erste, der sich damit beschäftigt hatte, war Gebhard[3]).

H. Rein[4]) untersuchte die Lichtechtheit der Farbstoffe unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen an verschiedenen Orten, bei verschiedenen Wellenlängen, Lichtquellen und Feuchtigkeitsgraden. Statt des Baumwollstandards wurde der Wollfarbstandard geprüft. Manche Stoffe, wie z. B. Auxamin B stärken die Lichtechtheit mancher Farbstoffe.

Nach Bidet wird die Lichtunechtheit der Farbstoffe hauptsächlich durch Verunreinigungen mit S-Verbindungen verursacht. Je mehr sie davon gereinigt werden, desto widerstandsfähiger sind sie gegen das Ausbleichen.

Außerdem existiert noch eine Klasse der Nitrofarbstoffe, die am Lichte nicht ausgebleicht, sondern gebräunt werden. Hier scheint das Licht nicht oxydierend, sondern reduzierend zu wirken, und demzufolge wirken die Oxydationsmittel stabilisierend, die Reduktionsmittel sensibilisierend (Seyewetz und Mounier[5])).

---

[1]) Scharwin und Pakschwer, Zeit. angew. Chem. **40**, 1008 (1927).

[2]) Haller, Ziersch und Sommer, Zeit. angew. Chem. **43**, 209 (1930); **44**, 61 (1931).

[3]) K. Gebhard, Zeit. angew. Chem. **22**, 1390 (1909); **27**, 4 (1919); Ch. Zeitung, S. 752 (1913).

[4]) H. Rein, Zeit. angew. Chem. **47**, 157 (1934).

[5]) Seyewetz und Mounier, C. r. **185**, 1279 (1927).

Sensibilisatoren für Farbstoffausbleichen.

Über die beschleunigende Wirkung mancher organischen Stoffe auf das Ausbleichen der Farbstoffe liegen einige Untersuchungen von Kümmel[1]), Limmer[2]), Worel[2]), Kögel[3]) u. a. vor. Aus ihnen ist zu ersehen, daß die beschleunigende Wirkung nur dann eintritt, wenn der Sensibilisator etwa das 25-fache der Konzentration des Farbstoffes beträgt. Als Farbstoffe wurden Erythrosin, Methylenblau und Zyanin gewählt. Als Sensibilisatoren sind bekannt:

OH — $CH{=}CH \cdot CH_3$
Anol
(Propenylphenol)

OCH_3 — $CH{=}CH_2$
Vinylanisol

OCH_3 — $CH{=}CH \cdot CH_3$
Anethol
(in Anisöl $90^0/_0$)

und sein Isomer

OCH_3 — $CH_2{-}CH{=}CH_2$
Estragol
(in Estragon).

OH, OCH_3 — $CH_2CH{=}CH_2$
Eugenol

OH, OCH_3 — $CH{=}CH \cdot CH_3$
Iso-Eugenol

O — CH_2 — O — $CH_2CH{=}CH_2$
Safrol

O — CH_2 — O — $CH{=}CH \cdot CH_3$
Iso-Safrol.

OH — $CH_2{-}CH{=}CH_2$
Chavicol
(Isomer von Anol)

H — C — CH — C=O — O
Kumarin

$CH(CH_3)_2$ — CH — H_2C, CO, H_2C, CH_2 — $CH{-}CH_3$
Menthon

$C{-}CH_3$ — HC, CO, H_2C, CH_2 — CH — $H_2C{=}C{-}CH_3$
Karvon.

[1]) G. Kümmel, Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 54 (1910).
[2]) Worel, vgl. Limmer: Das Ausbleichverfahren, Halle (1911).
[3]) G. Kögel, Zeitschr. f. Repr.-Techn. **21**, 53 (1919).

Kampfer · Pinen · Limonen · Sylvestren.

Am stärksten wirkt Vinylanisol, dann Anol und Anethol. Eine Ausnahme bildet nur Zyanin, auf welches Anol am stärksten einwirkt. Safrol wirkt dagegen verzögernd. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Vergrößerung des Komplexes die sensibilisierende Wirkung abschwächt.

Den Vorgang können wir uns folgendermaßen vorstellen: Im Licht bilden sich aktivierte Farbstoffmoleküle, die auf den Sensibilisator (als Sauerstoffakzeptor) oxydierend wirken und selbst zu Leukobasen reduziert werden. Als charakteristisches Beispiel dafür kann die Reaktion: $Fe^{\cdot\cdot}$ + Lauthsviolett $\xrightarrow{\text{Licht}}$ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ + Leukobase dienen (Weber[1])) Eigentlich gehören diese Vorgänge in die Reaktionsklasse: Hydrierung-Dehydrierung, S. 705—750.

Praktisch ist hier der Sensibilisator ein Lösungsmittel, in dem der Farbstoff gelöst ist. Man kann sich auch vorstellen, daß der Farbstoff ein Sensibilisator für die Verbindung ist, der eine gewisse chemische Umsetzung bei ihnen hervorruft oder dabei selbst zerstört wird, im Unterschied zum Chlorophyll, das wieder regeneriert wird.

Weiter hat Kümmel[1]) noch folgende Körper als Sensibilisatoren benutzt:

Thiosinamin (Allylthioharnstoff) $C_3H_5NHCSNH_2$ (zuerst von Smith angewandt),

Allylphenylthioharnstoff $C_3H_5C_6H_5NCSNH_2$,

Allylsulfid $C_3H_5 \cdot S \cdot C_3H_5$,

Allylamin $CH_2 : CH \cdot CH_2NH_2$

und außerdem noch Nitrobenzol, Nitrotoluol und Nitrophenol. Als Farbstoffe benutzte er Zyanin, Methylenblau und Erythrosin in Kollodium in denselben Konzentrationen wie früher. Die Gelatine wirkt

[1]) K. Weber, Zeit. phys. Chem. **15**, 18 (1931); Naturwiss. **23**, 849 (1935).
[2]) G. Kümmel, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, S. 133 (1913).

sensibilisierend auf die Veränderung von Methylenblau. Ursache könnten die in der Gelatine vorhandenen Sulfoverbindungen sein (vgl. Teil IV, S. 435).

Allylamin beschleunigte die Erythrosinbleichung etwa 110mal, Thiosinamin etwa 60mal, Allylphenylthioharnstoff etwa 40mal, bei Methylenblau wird die Bleichung durch Allylphenylharnstoff um das 50fache, durch Thiosinamin etwa um das 40fache, durch Allylamin etwa um das 25fache beschleunigt. Nach A. Just[1]) stellen die alkylierten Thiosinamine viel bessere Sensibilisatoren dar.

Kümmel bestätigte die Befunde von Neuhauß (1902), daß ein im Licht angegriffenes Farbstoffbild im Dunkeln durch schwache Permanganatlösung weiter ausgebleicht wird, mit anderen Worten: entwickelt werden kann. Zu gleicher Zeit wurde auch von Limmer, Gebhard und Smith auf diese Erscheinung hingewiesen.

Die negativen Sensibilisatoren, bei deren Gegenwart der Farbstoff sich langsamer zersetzt als in reinem Zustande, wodurch er lichtbeständiger, also lichtechter wird, können zur Konservierung der Bilder bzw. als Fixiermittel dienen.

Es ist klar, daß die Farbstoffe sich auch gegenseitig beeinflussen können. Wir haben schon solche Beispiele bei der Kombination des Chlorophylls mit anderen Farbstoffen kennengelernt (S. 723). Recht viele Farbstoffe wirken sensibilisierend auf die photographische Platte und sind deshalb von großer Bedeutung für die Reproduktionstechnik geworden und ebenso für Biologie und Medizin. Über den Mechanismus der Wirkung sind verschiedene Theorien aufgestellt worden.

Nach Mudrovčić[2]) lassen sich die Farbstoffe in zwei Klassen einteilen: die mit der Gruppe =Ar=N— und =Ar=O— wirken oxydierend und die mit der Gruppe =C= oder —CH= vorwiegend reduzierend. Es gibt aber Farbstoffe, die beide Gruppen besitzen und je nach den Umständen oxydierend oder reduzierend wirken. So ist z. B. Pinaflavol mit $N(CH_3)_2$ ein starker Sensibilisator, mit NH_2 verhält es sich neutral, ohne Aminogruppe ist es ein Desensibilisator. Mit dieser Frage haben sich erfolgreich noch Kendall[3]), Dieterle[4]), Kögel, Steigmann, Schwarz u. a. beschäftigt. Das oben Gesagte könnte man kurz dahin zusammenfassen, daß die sogenannten Sensibilisatoren, d. h. Katalysatoren, in vielen Fällen eigentlich normale Reaktionskomponenten sind, die entweder oxydiert werden, d. h. als Sauerstoffakzeptoren wirken, oder oxydierend wirken.

[1]) A. Just, D. R. P. 590421 (1932).
[2]) M. Mudrovčić, Zeit. wiss. Phot. **25—26**, 171 (1928); Phot. Ind. **6** 1318 (1929); Arch. Ch. Pharm. 99 (1934).
[3]) J. Kendall, J. Kongr. Phot. 28 (1935).
[4]) W. Dieterle, Agfa Ber. IV 95 (1935).

Carbo-Zyaninfarbstoffgruppe.

Die Zyaninfarbstoffe zeigen in ihrem photochemischen Verhalten mit den bisher beschriebenen Farbstoffen eine gewisse Ähnlichkeit; sie bleichen bei der Oxydation aus, usw. Ebenso können sie als photochemische Katalysatoren aktivierend und desaktivierend (oder sensibilisierend und desensibilisierend) wirken, was für Biologie und Medizin ebenfalls von Bedeutung ist. Ein ganz besonderes Interesse hat diese Farbstoffklasse dadurch erweckt, daß sie die photographischen Platten im Ultrarot stark sensibilisiert. Da die Ultrarotphotographie immer größere Bedeutung in verschiedenen Gebieten des praktischen Lebens (S. 17) gewinnt, sollen dieser Farbstoffklasse einige Worte gewidmet werden.

Ihrer Struktur nach stellen sie sogenannte Polyenverbindungen dar; das sind Verbindungen, bei denen zwei Radikalkomplexe durch eine Kette von —CH=CH— Gliedern verbunden sind. Man kann sie symbolisch so darstellen:

$$A—(—CH{=}CH—)_n—CH{=}A'.$$

Als A tritt meist der Radikalkomplex I oder der Thiazolringkomplex II

I (Ring mit N, R, X) — II: HC—S, HC C, N, R H

auf, manchmal auch eine Kombination der beiden Komplexe; A' ist derselbe Komplex in chinoider Form. R bedeutet meistens das C_2H_5- oder CH_3-Radikal und X ist ein Säurerest oder Halogen, Chlor, Brom usw. Es hat sich herausgestellt, daß, je länger die Kette, je größer also die Zahl n ist, desto mehr das Absorptionsgebiet in das Ultrarot verschoben ist; die an beiden Enden angehängten Radikalkomplexe bestimmen die Empfindlichkeit, d. h. die Stabilität und die Sensibilisierungskraft des Farbstoffes. Künstlich sind Polyene bis zu 11 C-Atomen in der Kette hergestellt worden. Kendall (s. Lit. im vorig. Kap.) hat auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß die Zahl der C-Atome in der Kette bei den sensibilisierend wirkenden Farbstoffen immer ungerade ist, d. h. 1, 3, 5, 7, 9 und 11 beträgt. Aber wir besitzen in Naturfarbstoffen, z. B. Carotin, Xanthophyll usw. natürliche Polyene von 18 C-Atomen in der Kette [1]).

Mecke [2]) wies darauf hin, daß die Carbozyanine basische Farbstoffe

[1]) Die Prüfung auf ihre sensibilisierende Wirkung auf die photographischen Platten im äußersten Ultrarot ist in dem Institut des Verfassers geplant.

[2]) Mecke, Zeit. Elektrochem. **40**, 511 (1934).

sind, und daß deshalb die Erklärung des Mechanismus ihrer sensibilisierenden Wirkung nicht einfach ist. Diese Farbstoffe reduzieren aus den Silbersalzlösungen das Silber unter Verlust ihrer Ultrarotabsorption. Der an Silbersalz adsorbierte Farbstoff wird beim Belichten mit ultrarotem Licht unter Silberausscheidung zerstört. Das Silberion wird also durch die Ladung des Farbstoffanions neutralisiert. Einige der in letzter Zeit bekannt und populär gewordenen charakteristischen Farbstoffe und Sensibilisatoren sollen kurz beschrieben werden.

Pinazyanol.

Die Struktur von Pinazyanol (1,1'-Diäthylcarbozyaninjodid) ist die folgende:

—CH=CH—CH=

N N

R J R

Besitzt im Alkohol zwei Maxima der Empfindlichkeit, eins bei 607 mμ, ein anderes bei 563 mμ und noch ein schwaches tertiäres bei 520 mμ.

2 : 2' Dialkyl-3 : 4, 3' : 4'-Naphthoheptathiocarbozyanin.

Diese Verbindung besitzt folgende Struktur:

S S

=CH—CH=CH · CH=CH · CH=CH

N N

R R J

Spektralempfindlichkeit: 700—880 (max)—960 mμ.

Einfach gebautes Thiokarbozyanin

HC S S CH

HC C—CH=CH—CH=C CH

N N

J R R

ist für das Rot ein guter Sensibilisator.

Dizyanin.

Dizyanin ist ein 2,4-Carbozyanin von der Formel:

CH_3

C_2H_5N =CH—CH=CH— N

CH_3

J C_2H_5

Die Kinetik des Ausbleichens wurde von Mukerji und Dhar[1]) untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Lichtintensität proportional. Das photochemisch aktive Gebiet erstreckt sich im Tiefrot von 620 mμ über 720 (Max.) bis 800 mμ. An der Luft ist der Körper instabil. Temperaturkoeffizient gleich 1,35.

Kryptozyanin.

Kryptozyanin ist ein 4,4 Carbozyanin von der Formel:

R—N =CH—CH=CH N R J

Das photochemisch aktive Gebiet im Ultrarot liegt zwischen 700 und 780 mμ, Maximum bei 750 mμ. Der Körper ist von grüner Farbe, an der Luft stabil. Der von der Agfa unter dem Namen Rubrozyanin in den Handel gebrachte Farbstoff (1928) entspricht dem Kryptozyanin. Zum Sensibilisieren der Platte braucht man ein Bad mit 10^{-6} bis 10^{-4} Farbstoffgehalt. Mit NH_3 oder Wasser kann man noch übersensibilisieren (s. S. 860).

Neozyanin.

Die Formel des Neozyanins lautet

R—N— =CH—C=CH N R J

CH_2(1)

N

R J

[1]) Mukerji und Dhar, Jour. phys. Ch. 33, 850 (1929).

Es wird auch eine andere Formel, bei der an der Stelle 1 die Gruppe —CH=CH— steht, angegeben. Die Kinetik des Ausbleichens haben Bhattacharya und Dhar [1]) untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional. Das Absorptionsspektrum wurde von 440 bis 750 mμ spektrophotometrisch ausgemessen. Das Gebiet der photochemischen Aktivität erstreckt sich von 880—820 (Max.)—700 mμ. Mit NH_3 oder Wasser kann man bis 1163 mμ sensibilisieren. Der von der Agfa (1929) in den Handel gebrachte Farbstoff Allozyanin entspricht dem Neozyanin.

Xenozyanin.

Xenozyanin ist ein 1,1 Dialkyl 4,4 Tricarbozyanin vor der Formel:

R—N< >=CH · CH=CH · CH=CH · CH=CH< >N<R J

Die Kristalle haben Kupferglanz, die Lösung ist schwarz-grün. An der Luft ist der Stoff unbeständig. Spektralempfindlichkeitsbereich 760—980(Max)—1040 — auch bis 1200 mμ.

Pinaflavol.

(2 p-Dimethylaminostyryl-pyridinmethyliodid)

$(CH_3)_2$=N— —CH=CH

N

CH_3 J

Die Empfindlichkeit erstreckt sich bis 600 mμ; Maximum bei 530 mμ. Dieser Farbstoff gehört nicht zur Zyaninreihe.

Geschichtliches.

Den ersten organischen Ultrarotsensibilisator hat Scheibe im Jahre 1918 hergestellt. Bald darauf begann die Firma Kodak, sich mit dieser Frage zu beschäftigen und dann die Firmen Ilford und Agfa. In der beigefügten Literatur findet der Leser die näheren geschichtlichen Angaben sowie die dazugehörige Literatur.

L. Brooker, F. Hamer und C. Mees, Jour. opt. Soc. **23**, 216 (1933). (Über Ultrarotsensibilisatoren für U. R. vom Kodak-Laboratorium.)

W. Dieterle und Zeh, Zeit. wiss. Phot. **34**, 245 (1935).

1) Bhattacharya und Dhar, Jour. Indian Ch. S. **6**, 145 (1929).

J. Eder und Lüppo-Cramer, Sensib. und Desensib., Handb. III, Teil 3 (1932).
J. Eggert, Agfa Ber. IV, 101 (1935), III, 136 (1933).
W. König, Zeit. wiss. Photogr. **34**, 15 (1935) (Die Chemie der Sensibilisatoren).

Sensibilisierung und Desensibilisierung der photographischen Platten.

Die Empfindlichkeit der Gelatinebromsilberemulsion hängt von verschiedenen Faktoren ab, nämlich 1. der Vergrößerung des Kornes (Reifungsprozeß); 2. der Bildung der Silbersulfidverbindungen aus den Sulfoverbindungen in der Gelatine; 3. der sensibilisierenden Wirkung bestimmter organischer Stoffe in der Gelatine; 4. der positiven und negativen Wirkung verschiedener Verunreinigungen; 5. dem vorherigen Baden in reinem Wasser (Wassersensibilisierung); 6. der sensibilisierenden und desensibilisierenden Wirkung verschiedener Farbstoffe und von der Silberkeimgröße (Ursilber), dessen Existenz noch nicht ganz sicher festgestellt ist.

Die ganz reine, neutrale Gelatine (Grundgelatinetyp) kann man durch Zusatz bestimmter Mengen von Sulfoverbindungen und Hemmungskörper auf die gewünschte Stufe der Empfindlichkeit bei gewünschter Korngröße bringen und dadurch die Platten standardisieren. Will man z. B. eine sehr empfindliche Feinkornemulsion herstellen, so hemmt man den Prozeß der Reifung, d. h. der Bildung großer Körner, entfernt die Desensibilisatoren und gibt Sulfoverbindungen hinzu (Steigmann). Von Sheppard wurde gefunden, daß Abkömmlinge von Thioharnstoff und seinen Derivaten, wie Allyl-Senföl oder Allylthiokarbamid, die Empfindlichkeit der photographischen Platten stark erhöhen. Weiter hat er nachgewiesen, daß in der Gelatine diese Substanzen zu etwa 10^{-6}% vorhanden sind, und daß sie mit AgBr auf folgende Weise reagieren. Zuerst erfolgt die Umwandlung des Senföls in Allylthioharnstoff nach dem Schema:

$$R{-}N{=}C{=}S + NH_3 \rightarrow C\begin{array}{l}\diagup NHR \\ {=}S \\ \diagdown NH_2\end{array},$$

(R bedeutet das Allylradikal). Das AgBr lagert sich an diese Verbindung zuerst an und zersetzt sich dann nach dem Schema:

$$2\,C\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ {=}S\cdot AgBr \\ \diagdown NHR\end{array} \longrightarrow Ag_2S + 2\,HBr + C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\diagup\!\!\!\diagup N \\ \\ \diagdown NHR\end{array} + C\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ {=}S \\ \diagdown NHR\end{array}$$

Das Silbersulfid stellt den Hauptkatalysator dar, der die Lichtempfindlichkeit der gewöhnlichen Platte bestimmt. Nach Carrol und

Hubhard ist die Reaktion Allylthiocarbamid + AgBr autokatalytisch. Mit dem Problem der Einwirkung von Sulfoverbindungen auf die photographische Platte haben sich noch Schmidt, Kögel, Steigmann, Lüppo-Cramer, Rawling und andere beschäftigt. Von König (1909) wurde die merkwürdige Tatsache beschrieben, daß die durch Baden sensibilisierten Platten eine größere Empfindlichkeit zeigen als die, bei denen der Farbstoff der Emulsion zugesetzt war. Lüppo-Cramer zeigte, daß auch Platten, bei denen die Emulsion sensibilisiert war, durch Baden in Wasser in ihrer Empfindlichkeit gesteigert werden, was er dadurch zu erklären versuchte, daß durch Wasser das adsorbierte und hemmend wirkende KBr entfernt wird. Viele andere Forscher, wie Dieterle, Carroll, Weber, Hubhard, Chariou, Valette u. a. haben sich mit diesem Problem des Wassereffektes beschäftigt und es auch auf andere Weise zu klären versucht.

Durch Zugabe eines Farbstoffes zu den Silbersalzen werden diese für das vom Farbstoff absorbierte Spektralgebiet empfindlich gemacht. Es wird also ein neuer Streifen der photochemischen Absorption in das Reaktionssystem eingeführt. Der innere Mechanismus der sensibilisierenden Wirkung kann verschieden sein: 1. Es bilden sich neue Farbstoffsilbersalze mit eigenen Streifen der photochemischen Absorption (s. S. 362). 2. Der Farbstoff erhält im Lichte reduzierende Eigenschaften und reduziert das AgBr zu metallischem Ag (s. S. 834). 3. Der Farbstoff kann fluoreszieren, und sein Fluoreszenzlicht kann auf das Silbersalz zersetzend wirken, wobei sich der Farbstoff entweder in der Emulsion befinden und durch direkte Berührung wirken oder aber auf der Oberfläche der Gelatine sich befinden kann. Übergießt man z. B. die Platte mit einer alkoholischen Natriumsalizylatlösung und läßt den Alkohol verdunsten, so bleibt auf der Platte eine dünne Schicht des Salzes übrig, die unter der Wirkung der äußersten ultravioletten Strahlen (250 bis 185 mμ), die sonst auf die Platte gar nicht oder schwach wirken, stark hellblau fluoresziert; das Silbersalz wird zersetzt. Allen und Franklin haben eine Reihe von Körpern angegeben, die dazu zu gebrauchen sind, und die uns eine Sensibilisierung bis 185 mμ gestatten. 4. Die Farbstoffe könnten einen photoelektrischen Effekt ergeben, und die freien Elektronen können durch Stoß das benachbarte Silbersalzmolekül zersetzen. Daß der Mechanismus der Silbersalzzersetzung bei der Sensibilisierung verschieden sein muß, sieht man schon daraus, daß das AgCl zu seiner Dissoziierung 113000 cal bedarf, sich aber in Gegenwart entsprechender Farbstoffe auch im Ultrarot zersetzen kann, wo nur etwa 30000 cal zur Verfügung stehen und noch Energie von außen zu Hilfe genommen werden muß. Körper, die auf die Sensibilisatoren irgendwie hemmend wirken, sei es durch chemische Einwirkung, durch Desaktivierung (Stöße zweiter Art), durch Abschwächung des photo-

elektrischen Effektes oder Auslöschung der Fluoreszenz, schwächen auch die photographische Wirkung. Es gibt Farbstoffe, wie Phenosafranin, Safraninderivate, Kryptolgrün u. a., die derart stark hemmend wirken, daß sie eine Entwicklung bei schwachem Licht gestatten, ohne daß dadurch irgendwelche Nachteile für das Bild entstehen. Entdeckt wurde diese Wirkung von Lüppo-Cramer im Jahre 1920. In der Tabelle 106 sind einige der am meisten benutzten Sensibilisatoren zusammengestellt; die Fig. 218 zeigt die Sensibilisierungszonen für manche Plattensorten der Agfa.

Tabelle. 106.

Sensibilisatoren für Ultrarot:	Neozyanin, Kryptozyanin, Xenozyanin.
„ Rot:	Dizyanin.
„ Orangerot:	Pinazyanol, Nigrosin, Wollschwarz, Bleu-Coupier, Chlorophyll (Chl. verliert seine Wirkung auch bei —182° nicht, Dixon-Ball).
„ Orange:	Pinachrom, Zyanin, Äthylrot, Methylviolett, Äthylviolett, P-Toluchinaldin-p-toluchinolinäthylzyanin (Orthochrom-T.).
„ Grüngelb:	Eosin, Erythrosin, Rosebengale, Chinolinrot.
„ Blaugrün:	Uranin, Akridingelb, Chrisanilin.
„ Ultraviolett unter 250 bis 185 mμ:	Natriumsalizylat (alkohol. Lös.), Vaseline (Azetonlös.) und andere fluoreszierende Körper.

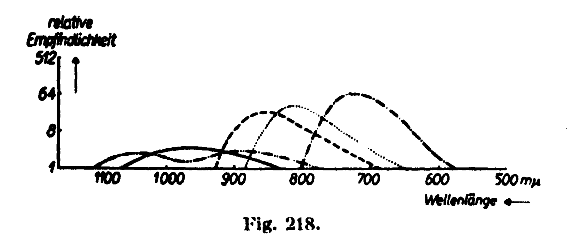


Fig. 218.

Spektrale Empfindlichkeit der Agfa-Ultrarotplatten im Nitralicht.

——————— Plattensorte »Rapid 960«
-------------------- »Rapid 855«
· · · · · · · · · · »Rapid 810«
— · — · — · »Rapid 730«.

Nach den neuesten Angaben von Dieterle und Zeh ist es der Firma Agfa gelungen, die Farbstoffe Nona- und Undeka-Carbozyanin herzustellen, mit denen man nach Übersensibilisierung durch Baden in Wasser oder Ammoniak Aufnahmen bis etwa 1,36 μ machen kann. Warum

Ammoniak einen etwas stärkeren Sensibilisierungseffekt hervorruft als Wasser, ist noch nicht klar. Die Alkalität dürfte hier eine Rolle spielen.

Als ein schönes Beispiel der erfolgreichen Anwendung der Ultrarotphotographie in der Archäologie kann die volle Rekonstruktion des etruskischen Textes auf der verharzten Mumienbinde dienen. S. dar. das soeben erschienene Buch von M. Runes und S. Cortsen: »Der etruskische Text der Agramer Mumienbinde«, Verl. von Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1936). S. auch S. 27.

Für die theoretische Erklärung der Desensibilisierung bilden einen wesentlichen Fortschritt die Versuche von M. Blau und H. Wambacher, welche ergaben, daß der Desensibilisierungsprozeß nur bei Abwesenheit von Sauerstoff, nicht aber im Vakuum oder in einer Stickstoffatmosphäre vor sich zu gehen vermag. Da außerdem K. Weber fand, daß die desensibilisierende Wirkung der Farbstoffe proportional dem Logarithmus ihres Normal-Redoxpotentials ist, so ergibt sich, daß man die Desensibilisierung als eine Oxydationsreaktion betrachten kann, wobei primär der Sensibilisator oxydiert und der Desensibilisator reduziert wird, sekundär aber der Luftsauerstoff die Leukobase des Desensibilisators wieder oxydiert. Mit anderen Worten: es handelt sich hier um eine »Übertragungskatalyse« (s. S. 371 und 345). Für diesen Mechanismus sprechen auch Ausbleichversuche mit Sensibilisator-Desensibilisatorengemische (Mudrovčić) sowie auch die Tatsache, daß Bromsilberkollodiumplatten nicht desensibilisiert werden können (Lüppo-Cramer).

Allen und Franklin, Jour. Amer. Opt. Soc. **22**, 469 (1932).
M. Blau u. H. Wambacher, Zeit. wiss. Phot. **33**, 191 (1934); **34**, 253 (1935).
B. Carroll und Hubbard, Bur. of Stand. **10**, 211 (1933); **12** (1934); **4**, 693 (1930).
A. Chariou und Valette, Bull. Soc. Franc. Phot. Cinem. **22**, 156 (1935).
W. Dieterle, Phot. Korresp. **66**, Heft 12 (1930).
W. Dieterle und Zeh, Zeit. wiss. Phot. **34**, 245 (1935).
Dixon und Ball, Jour. Chem. Soc. **122**, 248 (1922); Phot. Abstr. 120 (1922).
Eder und Lüppo-Cramer, Sensib. und Desensib. Handb. III, Teil 3 (1932).
J. Eggert, Agfa-Ber. IV, 101 (1935); III, 136 (1933).
J. Kendall, IX. Congrès int. Phot. 28 (1935).
G. Kögel und Steigmann, Zeit. wiss. Phot. **18**, 171 (1920).
Lüppo-Cramer, Phot. Indust. 313 (1921); 287, 724 (1922); 235 (1923); Phot. Korresp. **70**, 161 (1934); **68**, 197 (1932).
M. Mudrovčić, Zeit. wiss. Phot. **26**, 171 (1928); Phot. ind. **29**, 27 (1931).
S. O. Rawling, IX. Congrès int. Phot. 7 (1935); Infrared Photography London (1933).

H. Schmidt, Zeit. wiss. Phot. **18**, 223 (1926—27); Phot. Ind. **24**, 80, 101 (1926).
S. Sheppard und Mitarbeiter, Jour. phys. chim. **181**, 561 (1921); 1, 141, 466 (1923); 529 (1924); Phot. Jour. 400 (1921); 134 (1925); Jour. Frankl. Inst. 779, 802, 845 (1922); 507, 629 (1924); Kodak-Journ., **65**, 8 380 (1925); 299 (1926); 219 (1927); Phot. Indust. 1032 (1925); 747 (1926); Gelatine in Photogr. (Monographie); Zeit. wiss. Phot. **24**, 1 (1926); Brit. Jour. Phot. 380, 435 (1925); Far. Soc. **45**, 261, 270 (1923).
A. Steigmann, Phot. Ind. **24**, 433 (1926); Phot. Korresp. **69**, 61 (1933); **70**, 184 (1934).
K. Weber, Phot. Korresp. **70**, 105 (1934); **71**, 107 (1935).

Namenregister.

K

S

T

Y

Z

Sachregister.

B

C

T

Anhang.

Die vom Verfasser und seinen Mitarbeitern veröffentlichten wissenschaftlichen Werke, Abhandlungen, Vorträge usw.

(biogr. Angaben s. Eder's Geschichte der Photogr. S. 1026 (1932)).

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
		Studentenjahre in Moskau	
1901	1	Die thermochemische Bestimmung der Avidität von Phenol.	Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **33**, Heft 1. (Im thermochem. Laboratorium von Prof. Luginin ausgeführt.)
1901	2	Helligkeitsschwankungen b. Wechselstromkohlenbogenlampen.	Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **33**, Heft 4. (Im physik. Laborat. v. Prof. Lebedew ausgeführt.)
		Leipziger Periode im Ostwaldschen Institute.	
1902	3	Über die Farbenphotographie.	Ber. d. Phys. med. Gesellsch. zu Tambow.
1903	4	Über die Katalyse.	Ber. d. Phys. med. Gesellsch. zu Tambow.
1905	5	Über eine Gesetzmäßigkeit in der chemischen Dynamik.	Zeitschr. f. phys. Chemie **51**, Heft 5.
1905	6	Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen. Inaug.-Diss. Leipzig.	Zeitschr. f. phys. Chemie **53**, Heft 5.
1906	7	Über die Photochemie.	Ber. d. Phys. med. Gesellsch. zu Tambow.
1907	8	Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff. (1. Teil.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **58**, Heft 2.
1908	9	Über scheinbar umkehrbare photochemische Vorgänge und photochemische Übertragungskatalyse.	(Luther und Plotnikow.) Zeitschr. f. phys. Chemie **61**, Heft 2.
		Moskauer Periode.	
1908	10	Der gegenwärtige Stand der Photochemie. Mendelejeff-Kongreß zu Petersburg, Vortrag.	Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. Kongreßberichte.
1908	11	Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff. (II. Teil.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **64**, Heft 2.
1908	12	Lichtthermostat I.	Jahrb. d. Photographie von Eder.
1908	13	Jodkaliumphotometer.	Jahrb. d. Photographie von Eder.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1908	14	Kinetik der Lichtreaktionen. (Monog. russ.)	Magist. Diss. Moskau.
1910	15	Photochemie.	Verlag Knapp, Halle.
1910	16	Photochemische Studien I. (Oxyd. von CHJ_3)	Zeitschr. f. phys. Chemie **75**, Heft 3.
1910	17	Photochemische Studien I. (Oxyd. von CHJ_3)	Zeitschr. f. phys. Chemie **75**, Heft 4.
1910	18	Photochemische Studien I. (Oxyd. von CHJ_3)	Zeitschr. f. phys. Chemie **76**, Heft 6.
1911	19	Photochemische Studien II. (Klassifikation.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **77**, Heft 4.
1911	20	Photochemische Studien III. (Räuml. fortschr. Reckt.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **78**, Heft 3.
1911	21	Photochemische Studien IV. (Photochem. Temperatur-Koeff.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **78**, Heft 5.
1911	22	Erste Zusammenstellung der photochemischen Neukonstruktionen für den Katalog für Photochemie. Ergänzung erschien im Jahre 1928.	Firma F. Köhler, Leipzig.
1912	23	Photochemische Versuchstechnik.	Akad. Verlag, Leipzig.
1912	24	Photochemische Studien V. (Lichtabs. mess.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **79**, Heft 5.
1912	25	Photochemische Studien VI. (Spektrale Lichtempf.)	Zeitschr. f. phys. Chemie **79**, Heft 5.
1912	26	Grundzüge der Photochemie.	Chemiker-Zeitung Nr. 28 S. 248.
1912	27	Untersuchungen aus dem Gebiete der Photochemie. I.	Exper. Teil (Monogr. russ.) Moskau (1. Teil d. Dokt.-Diss.).
1912	28	Vorlesungsversuche für höhere Lehranstalten I.	Aus der Natur.
1912	29	Vorlesungsversuche für höhere Lehranstalten II.	Aus der Natur.
1913	30	Vorlesungsversuche für höhere Lehranstalten III.	Aus der Natur.
1913	31	Vorlesungsversuche für höhere Lehranstalten IV.	Aus der Natur.
1913	32	Bemerkung zu der Berichtigung von B. Deussau.	Journ. f. prakt. Chemie **87**. S. 236.
1913	33	Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit.	Zeitschr. f. Elektrochemie **19**. S. 753.
1913	34	Eröffnungsfeier des ersten russischen photochemischen Laboratoriums in Moskau.	Prometheus.
1913	35	Über Lichtreaktionen.	Prometheus.
1913	36	Über Leuchtreaktionen.	Prometheus.
1913	37	Lichtelektrische Erscheinungen und ihr Chemismus.	Prometheus.
1913	38	Lichtabsorption und Fluoreszenz.	Prometheus.
1913	39	Das Prinzip der Stationarität in der Photochemie.	Jahrb. d. Photogr. von Eder.
1914	40	Photochemische Arbeitsmethoden. Stählers Handbuch.	Der Druck infolge des Krieges eingestellt.
1914	41	Das Triboluminoskop.	Jahrb. d. Photogr. v. Eder.
1914	42	Über Krystallo-Tribolumineszenz.	Prometheus.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1915	43	Untersuchungen aus dem Gebiete der Photochemie. II.	Theoret. Teil (Monogr. russ.). 2. Teil der Dokt.-Diss. Moskau.
1915	44	A. Nasaroff, Über photoch. Temperaturkoeff. von Chlor.	Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **47**, S. 943.
1915	45	N. Peskoff, Quantit. Lichtfilter im Ultraviolett.	Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **47**, S. 928.
1916	46	G. Landsberg, Theorie d. Lichtreaktionen.	Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **47**, S. 117.
1916	47	B. Maklakoff, Milchsilberemulsion.	Russ. phot. Anzeiger, Odessa, S. 90.
1916	48	N. Strachow, Inner. Mechan. d. HJ-oxyd.	Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **48**, S. 829.
1916	49	G. Dalezki, Temperatureinfluß auf photogr. Platten.	Russ. phot. Anzeiger, Odessa, S. 155.
1916	50	N. Potapenko, Herstellung d. Lichtfilter.	Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. **48**, S. 790.
1916	51	N. Peskoff, Über opt. Eigen. d. Kolloidlös.	Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch.
1916	52	Photochemische Additionsgleichgewichte.	Ber. d. Petersburg. Akad. I. II.
1916	53	Bestimmung der Schwarzschildschen Konstante.	(Russ.) Phot. Anzeiger, Odessa.
1917	54	Biegung und Erweichung der Kohle.	Ber. d. Petersburg. Akad.
1917	55	Über periodische Lichtreaktionen.	Ber. d. Petersburg. Akad.
1917	56	N. Peskoff, Über opt. Eigen. d. Kolloidlös.	Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. **21**, S. 382.
1918	57	Photooxydationen durch Chromsalze.	Ber. d. Petersburg. Akad.
1918	58	Lehr- und Forschungsanstalten der Photochemie.	Chem.-Zeit. **5**, S. 383.
1918	59	Über Erweichen und Biegen des Kohlenstabes (Vorlesungsversuch).	Phys.-Zeit. **19**, S. 520.
1918	60	Photochemisches Praktikum für den Verlag Veit.	(Im Manuskript vernichtet von den Russen.)
		Berliner Periode bei Agfa.	
1919	61	Das Triboluminoskop.	Prometheus.
1919	62	Über Bestimmung der Schwarzschildschen Konstante.	Photogr. Korrespondenz. Aprilheft Nr. 703.
1919	63	Untersuchungen aus dem photochemischen Laboratorium in Moskau von 1914—1917.	Zeit. wiss. Photogr. **18**, S. 227.
1919	64	Über Existenzmöglichkeit der Reaktionen beim absoluten Nullpunkt.	Prometheus.
1919	65	Über die Ursachen der Lichtempfindlichkeit der Elemente und Verbindungen.	Chem.-Zeit. S. 67—69.
1919	66	Über flüssigen Kohlenstoff und Herstellung der künstlichen Diamanten.	Prometheus.
1919	67	Photochemische Studien VII. (Über Bromadditionsgleichgewicht.)	Zeit. f. wiss. Photogr. **19**, S. 1.
1919	68	Photochemische Studien VIII. (Periodische Lichtreaktionen.)	Zeit. f. wiss. Photogr. **19**, S. 22.
1919	69	Photochemische Studien IX. (Photooxydationen durch Chromsalze.)	Zeit. f. wiss. Photogr. **19**, S. 40.
1920	70	Photochemische Studien X. (Theorie d. Kinetik der Lichtreaktionen.)	Zeit. f. wiss. Photogr. **20**, S. 226.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1920	71	Photochemische Studien XI. (Theorie d. Gleichgewichts.)	Zeit. f. wiss. Photogr. **20**. Heft 1—2.
1920	72	Photochemische Studien XII. (Über Temperatureinfluß) auf d. Lichtreaktionen.	Zeit. f. wiss. Photogr. **20**, Heft 2—3.
1920	73	Über d. Photochemische Valenz usw. Monographie.	Verein. wiss. Verleger. Berlin-Leipzig.
1920	74	Lehrbuch d. allgemeinen Photochemie.	Verein. wiss. Verleger. Berlin-Leipzig. (Manuskript gerettet von den Deutschen.)
1920	75	Patent f. Vinylpolymerisation.	A.-G. f. Anilinfabrikation. Berlin-Treptow. D.R.P. 362666 Kl. 39b v. 21. 10. 1920, ausg. 30. 10. 1922.
		Zagreber Periode.	
1920	76	Über Lichtkatalyse.	Chem.-Zeit.
1921	77	Über Farbenphotographie.	Photogr. Industr. S. 5.
1921	78	»O snazi sunca.« Verlag Kugli.	Monographie in kroat. Sprache. Zagreb.
1921	79	Kippstativ für Balyröhren.	Zeit. f. wiss. Photogr. **20**, S. 219.
1921	80	Farblichtthermostat.	Zeit. f. wiss. Photogr. **21**, S. 103.
1921	81	Tehnička fizika.	Litogr. Vorles. in kroat. Sprache. 3. Aufl 1934.
1921	82	Izvještaj o kongresu u Jeni.	Jugosl. Njiva, Zagreb.
1921	83	Photopolymerisation von Vinychlorid und das Problem des Kautschuks.	Zeit. f. wiss. Photogr. **21**, S. 117.
1922	84	Photochemische Grundgesetze.	Zeit. f. wiss. Photogr. **21**, S. 134.
1922	85	Über das Einsteinsche Photochem. Gesetz.	Photogr. Korrespondenz, S. 65.
1922	86	O problemu vida.	Festnummer von Losanitsch. Belgrad.
1922	87	Predavanja iz fizičke kemije.	Litogr. Vorles. in kroat. Sprache, Zagreb. (3. Aufl. 1935.)
1922	88	Nova razmatranja o Einsteinovoj formuli.	Rad jugosl. Akademije **226**, S. 201.
1922	89	Fotopolymerizacija vinilklorida.	Rad jugosl. Akademije **226**, S. 193.
1923	90	Über das Problem des Sehens.	Zeit. f. wiss. Photogr. **22**, S. 108.
1923	91	Über die Ungültigkeit des photoelektrischen Gesetzes für die Lichtreaktionen.	Zeit. f. wiss. Photogr. **22**, S. 110.
1923	92	O neuporabivosti fotoelektričnog zakona za fotokemičske reakcije.	Rad jugosl. Akademije **228**, S. 93.
1923	93	Grundriß der Photochemie.	Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin.
1923	94	Arbeit von Brajković. Über Viskositätsbestimmung technischer Öle.	Tehnički list, Nr. 18. Zagreb.
1923	95	Some future Problems in Photography. Dasselbe Deutsch in Camera. (1924).	Faraday Trans. **19**, Part. 2, S. 403.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1924	96	Der heutige Stand der Photochemischen Versuchstechnik.	Zeit. f. techn. Physik **5**, S. 113.
1924	97	Über die Zukunftsprobleme d. Photographie.	Camera **2**, S. 193.
1924	98	Über die Photochem. Oxydation von Jodwasserstoff.	Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, Heft 3—4.
1924	99	Bemerkung über die Arbeit v. Thiel u. Ritter über Schmelzbarkeit d. Kohle.	Phys. Zeitschr. **25**, S. 230.
1924	100	Über Photochlorierung aliphat. Verbindungen.	Zeit. f. wiss. Photogr. **23**, S. 379.
1925	101	Über periodische Erscheinungen in d. Photochemie.	Zeit. f. Physik **32**, S. 942.
1925	102	Bemerkung zu der Arbeit v. Langedijk.	Recueil des Travaux chimiques de Pays-Bas. **44**, S. 798.
1925	103	Über die Konstruktion des Thermophotometers I (ausgestellt im Deutschen Museum für Meisterwerke in München).	Zeit. f. techn. Physik **6**, S. 528.
1925	104	Une nouvelle methode du mesurement du rayonnement.	Rapport du VI Congres International du Photographie a Paris, 29 Juin-4 Juillet.
1925	105	Concerning the fundamental Laws of photochemistry. A Contribution to a Gener. Diss. by the Faraday Society of Oxford, October 1—2.	Faraday Transactions **63**, Vol. XXI, Part. 3.
1925	106	General Remarks upon photochemical reaktions and methods of measuring them. A Contribution to a Gener. Diss. by the Faraday Society of Oxford, October 1—2.	Faraday Transactions **63**, Vol. XXI, Part. 3.
1925	107	Über neue Wärmeregulierungsvorrichtung.	Zeit. f. Elektrochemie **31**, S. 642.
1925	108	Über Einsteindebatte in Oxford.	Camera **4**, S. 113.
1926	109	Über photochem. Oxydation von organ. Verbindungen durch Chromatsalze.	Zeit. f. Elektrochemie **32**, S. 13.
1926	110	Arbeit von M. Schwarz, Über photochemische Oxydation von Äthyl- u. Methylalkohol durch Bichromate.	Zeit. f. Elektrochemie **32**, S. 15. Diss. Zagreb.
1926	111	Über die photochemischen Eigenschaften der Cromatsalze I. (Mit M. Karschulin.)	Zeit. f. Physik **36**, S. 271.
1926	112	Arbeit von Flumiani, Kolloidchemische Untersuchung über das Photopolymerisationsprodukt von Vinylchlorid.	Zeit. f. Elektrochemie **32**, S. 221.
1926	113	Über die Konstruktion des Thermophotometers II.	Zeit. f. techn. Physik **7**, S. 356.
1926	114	Faraday Vorträge über photochem. Grundgesetze und allgem. Eigenschaften der Lichtreaktionen ins deutsche übersetzt.	Zeitschr. f. phys. Chemie, Oxford, **120**, S. 60 u. 291.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1926	115	Über die photochem. Eigenschaften der Chromatsalze u. anderer Verbindungen. (Mit M. Karschulin.)	Zeit. f. Physik **38**, S. 502.
1926	116	Ein Beitrag zur Frage über Lichtverteilung bei zwei absorbierenden Medien und über die Intensitätsauffassung.	Zeit. f. wiss. Photogr. **24**, S. 305.
1926	117	Über die photochemische Forschungsanstalten, ihre Bewertung und Notwendigkeit.	Chem. Zeit., Jubiläums-Heft.
1926	118	Einsteindebatte in Oxford.	Camera **5**, Nr. 5.
1927	119	Über photochemische Absorption. (Krit. Betrachtung.)	Photogr. Korrespondenz **63**, S. 4.
1927	120	Über photochemische Absorption der Eisensalze. (Mit M. Karschulin.)	Zeit. f. Elektrochemie **33**, S. 313.
1927	121	Über eine einfache Methode der Demonstration der ultravioletten Strahlen von großer Intensität.	Photogr. Korrespondenz **63**, Nr. 7, S. 217.
1927	122	Uspomene o prof. Wieneru i leipciškom univerzitetu.	Arhiv za kemiju i farmaciju **1**, Nr. 1, S. 61. Zagreb.
1927	123	Zrake života i smrti (Valovi etera). (Über Lebens- und Todesstrahlen.)	Arhiv za hem. i farm. 1 Br. **3**, S. 111.
1927	124	O taljenju ugljena i o izradi umetnih dijamanata.	Arhiv za hem. i farm. 1 Br. 4, S. 199.
1928	125	Photochemie für Mediziner	Verlag G. Thieme, Leipzig.
1928	126	Über eine Methode der Demonstration des Lichtdruckes.	Indian Journal of Physik **2**, S. 177.
1928	127	Dasselbe, Kroatisch mit d. Historiat der Frage.	Arhiv za hem. i farm. Zagreb. **2**, 2 S. 52.
1928	128	Der Mensch auf dem Wege zur Eroberung des Weltalls.	Arhiv za hem. i farm. Zagreb. **2**. Vortrag in der Volksuniversität.
1928	129	Photochemie und and. Stichwörter im Luegerschen Lexikon der Gesamttechnik 1928.	
1928	130	Ein Beitrag zur Frage der Lichtverteilung zwischen zwei absorbierenden Medien. (Mit K. Weber.)	Zeit. f. Elektrochemie **34**, S. 320.
1928	131	Arbeit von J. Drechsler, Lichtabsorptionsmessungen am Eisenpentakarbonyl. Diss. Zagreb.	Zeit. f. Elektrochemie **34**, S. 320.
1928	132	Arbeit von G. Flumiani, Studien über die Struktur der Gele.	Zeit. f. Kolloidchem. **45**, S. 152.
1928	133	Über photochem. Oxydation der organischen Substanzen durch Bichromatsalze.	Chem. Zeitung **52**, S. 669.
1928	134	Photographieren mit Wärmestrahlen. (Mit L. Šplait u. M. Piantanida.)	Fortschritte auf d. Gebiete d. Röntgenstrahlen **38**, S. 531.
1928	135	Photochemie im Dienste der Lichttherapie und Lichtbiologie. Vortrag in Hamburg auf Naturforscher-Kongreß 20. IX. 28.	Strahlentherapie **31**, S. 213.
1928	136	Dasselbe in kroatischer Sprache.	Arhiv. za hem. i farm. **3**, sv. 1, S. 5.
1928	137	Photochemische Versuchstechnik, 2. Auflage.	Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1929	138	Etude critique des Proprietes photochemiques des Halogenes.	Journal de Chimie-Physique **26**, S. 44.
1929	139	Apparatur für starkes ultraviolettes und ultrarotes Licht und über Photographieren mit Wärmestrahlen.	Zeit. f. Elektrochemie **35**, S. 434.
1929	140	Über eine Methode der Messung des Lumineszenzlichtes.	Zeit. f. Elektrochemie **35**, S. 432.
1929	141	Quantenausbeute und Chemismus der Lichtreaktionen (Quanta yeild and Chemismus of Light Reaktion).	Journ. Indian Chemical Soc. **6**, S. 635, Nr. 4.
1929	142	Ultraviolette und ultrarote Strahlen im Dienste der Wissenschaft und Praxis.	Umschau **33**, Heft 46.
1929	143	Abhandlung von L. Šplait, Über Photographieren mit Wärmestrahlen nach der Methode von Plotnikow.	Archiv f. Chemie und Pharmazie **3**, S. 169. (Zagreb.)
1930	144	Arbeit von K. Weber, Ein Beitrag zur Lösung der Frage über Lichtverteilung zwischen zwei Körper in einem Medium.	Zeit. f. Elektrochemie **36**, Heft 1, S. 26.
1930	145	»Sonne unser Erdengott« (Gastvortrag an der Grazer Universität, 9. XII. 1929).	Umschau **34**, Heft 11. Kurzer Auszug.
1930	146	Photochemische Arbeitsmethoden in der Biologie.	Abderhaldens Handbuch, Abt. **3**, Teil A 2, Lieferung 323.
1930	147	Über einen Volumeffekt (Längseffekt) des Lichtes beim Durchgang der Strahlen verschiedener Wellenlängen durch hochmolekulare Medien. (Mit Šplait.)	Physikal. Zeitsch., Heft 8, Bd. **31**.
1930	148	Arbeit von K. Weber, Prilog k poznavanju podele svetla izmedju dva apsorbirajuća tela u istom medium. Beitrag zur Verteilung des absorbierten Lichtes zwischen zwei Komponenten in einem Medium.	Arhiv za hemiju i farmaciju **4**, 113, Zagreb.
1930	149	Sunce naš zemaljski bog. Gastvortrag in Graz (9. XII.): Sonne unser Erdengott.	Priroda **20**, 139.
1930	150	Über manche Nachteile der Verwendung der Quarzlampe für die Fluoreszenzanalyse.	Chemiker-Zeitung **54**, 532.
1930	151	Arbeit von M. Mudrovčić, Gleichzeitige Einwirkung von Isocyaninen und kleinen Mengen der Desensibilisatoren auf photographische Platten.	Photogr. Industr. **28**, 953.
1930	152	Arbeit von K. Weber, Über Filterlösungen für die Fluoreszenzphotographie.	Photogr. Korrespondenz **66**, 317.
1931	153	Arbeit von M. Mudrovčić, Über die Beschleunigung des Ausbleichens der Isocyanine durch Desensibilisatoren.	Photogr. Industr. **29**, 27.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1931	154	Über den photochemischen Abbau der Nicotinsalze. (Mit Weber.)	Chemiker-Zeitung **55**, 237.
1931	155	Über die Streuung des Lichtes in organischen Körpern.	Strahlentherapie **39**, 469.
1931	156	Vergleichsmessungen über die fluoreszenzerregende Kraft verschiedener Lichtquellen. (Mit M. Pestemer aus Graz.)	Photogr. Korrespondenz **67**, 59.
1931	157	Zur Frage der Erregung und des Photographierens der Fluoreszenz mit Vacu-Blitzlicht.	Chemiker-Zeitung **55**, 318.
1931	158	Die Wärmestreuung bei organischen Körperteilen. (Mit R. Mibayashi aus Japan.)	Strahlentherapie **40**, sv. 4, S. 456.
1931	159	Eigenartige periodische Erscheinungen bei Wasser-Alkohol und anderen Gemischen, nach der Streumethode untersucht. (Mit S. Nishigishi aus Japan.)	Phys. Zeitschr. **32**, S. 434, Juni 1931.
1931	160	Wärmeschattenphotographie. Lichtstreueffekt und ihre Bedeutung für die Praxis.	Photogr. Korrespondenz, Kongreßheft, **67**, Heft 8, S. 6
1931	161	Über die Fluoreszenz verschiedener Lebewesen vom Adriameer und anderer Objekte.	Biologisches Zentralblatt **51**, Heft 8, S. 441.
1931	162	Arbeit von Dr. Körbler, Untersuchung von Krebsgewebe in fluoreszenzerregendem Licht.	Strahlentherapie **41**, S. 510.
1931	163	Einige Bemerkungen zu der Arbeit von P. Feldmann über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids.	Photogr. Korrespondenz **67**, Nr. 9, S. 199.
1931	164	Arbeit von Mudrovčić, Neue Versuche über Dreifarben-Kopierverfahren.	Photogr. Korrespondenz **67**, Nr. 9, S. 190.
1931	165	Arbeit von K. Weber, Über die Bezeichnung der Fluoreszenzauslöschung für Hemmung photochemischer Reaktionen.	Zeit. phys. Chem. **15**, S. 18, 1931.
1931	166	Einfache und billige Versuchsanordnung beim Arbeiten mit Ultraroten und Ultravioletten Lichte.	Photogr. Korrespondenz **67**, Heft 11.
1932	167	Ultracrvene i toplinske zrake i njihova praktična primena. Ultrarote Strahlen und ihre praktische Anwendung. Vortrag in der Volksuniversität.	Arhiv za hem. i farmaciju **6**, S. 2.
1932	168	An Kohlenstoffmangel geht die Menschheit zugrunde.	Umschau **36**, S. 281, Heft 15 (9. April).
1932	169	Arbeit von Weber, Beitrag zur Kenntnis der Playertypie.	Photogr. Korrespondenz **68**, Heft 1.
1932	170	Arbeit von J. Körbler, Rote Fluoreszenz beim Krebs.	Strahlentherapie **43**, 317.
1932	171	Arbeit von K. Weber, Zur Theorie der Desensibilisierung.	Photogr. Korrespondenz **68**, 42.
1932	172	Über die Fluoreszenz des Kalomels.	Photogr. Korrespondenz **68**, 211.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1932	173	Weitere Anwendungen der Wärmephotographie und Prüfung der Eig. des longit. Lichtstreueffektes. (Mit Lj. Šplait.)	Photogr. Korrespondenz **68**, 198.
1932	174	Wärmestrahlenphotographie u. Streuung. Festband für Axel Reyn.	Strahlentherapie **45**, 141.
1932	175	Lichtstreuung in organischen Medien.	Bericht des zweiten intern. Lichtforschungskongresses Kopenhagen, August. S. 686.
1932	176	Arbeit von K. Weber, Die optische Best. des Natriumnitrits.	Chem.-Ztg. **56**, 642.
1932	177	Das Photographieren mit Wärmestrahlen.	Vazduhoplovni Glasnik (Zeitschr. f. Luftschifffahrt) 139.
1932	178	Arbeit von K. Weber, Zur Theorie der Fluoreszenzauslöschung.	Zeitschr. physikal. Ch. (B) **19**, 21.
1932	179	Arbeit von K. Weber, Über die Absorptionsverteilung in Lösungen.	Zeitschr. physikal. Ch. (B) **19**, 30.
1932	180	Lichtstreuung in organischen Medien.	Ber. d. Ärztekongr. in Split
1932	181	Arbeit von M. Mudrovčić, Über Schleiern usw.	Photogr. Korrespondenz **68**, 203.
1933	182	Arbeit von K. Weber, Über Schleierbildungen usw.	Photogr. Korrespondenz **69**, S. 34.
1933	183	Arbeit von Max. Plotnikow jr., Wärmephotographie der Bunsenflamme und Landschaften.	Photogr. Korrespondenz **69**, S. 49.
1933	184	Arbeit von Max. Plotnikow jr., Strahlungsenergiemessungen nach einer neuen Methode.	Dissertation Zagreb, Techn. Fakul. d. Univ.
1933	185	Ein neuer Lichteffekt.	Umschau **37**, S. 856.
1933	186	Arbeit von M. Mudrovčić, Beitrag z. Theorie der Persulfatabschwächung.	Photogr. Korrespondenz **69**, S. 182.
1933	187	Arbeit von M. Mudrovčić, Über das Ausbleichen der org. Farbstoffe, mit besond. Rücksicht. d. Photogr.	Arhiv za Hem. **7**, S. 74.
1933	188	Arbeit von M. Plotnikow jr., Über die Methodik der Strahlungsmessung mit dem Thermophotometer.	Acta Phys. Pol. **2**, S. 335.
1933	189	Arbeit von M. Plotnikow jr., dasselbe kroatisch.	Arhiv za Hemiju **7**, 170.
1934	190	Arbeit von K. Weber u. M. L. Savić, Photogr. Unterscheidung der Perlen.	Photogr. Korrespondenz **70**, S. 19.
1934	191	Arbeit von K. Weber u. M. L. Savić, Die Auslöschung der Fluoreszenz durch org. Verbindungen.	Z. physikal. Ch. (B) **24**, S. 68.
1934	192	Weiterer Beitrag zur Streuung des Lichtes.	Strahlentherapie **49**, S. 339.
1934	193	Arbeit von M. Plotnikow jr., Ultrarotreflexionen usw.	Photogr. Korrespondenz **70**, S. 38, 55.
1934	194	Arbeit von M. Mudrovčić, Über die Unterschiede zwischen Bromsilberkollodium u. Bromsilbergelatineemulsionen.	Photogr. Korrespondenz **70**, S. 23.
1934	195	Überbevölkerung der Erde und Ernährung . . .	Umschau **38**, 463.

Jahr	Nr.	Bezeichnung der Arbeit	Literaturangabe
1934	196	Die etruskische Schrift rekonstruiert mit Hilfe der Ultrarotphotographie.	Umschau **38**, 478.
1934	197	Arbeit von K. Weber, Über die Desaktivierung der chemisch aktivierten Oxalsäure.	Z. physikal. Ch. (B) **25**, S. 323.
1934	198	Arbeit von Lj. Šplait u. K. Weber, Rekonstruktion von etruskischer Schrift ...	Arh. za Hem. **8**, 107.
1934	199	Arbeit von K. Weber, Über die Hemmung der Ederschen Reaktion durch Fremdstoffzusatz.	Z. physikal. Ch. (A) **169**, S. 224.
1934	200	Arbeit von Lj. Šplait, Untersuchung von periodischen Schwankungen von labilen Molekularkomplexen um ihre Gleichgewichtslage.	Acta Phys. Polonica **2**, S. 459. Doktordiss. Techn. Fak. Zagreb.
1934	201	Arbeit von K. Weber, Über den Wassereffekt bei Infrarotplatten.	Photogr. Korrespondenz **70**, S. 105.
1934	202	Arbeit von M. Mudrovčić, Über reduzierende u. oxydierende Farbstoffe.	Arhiv za Hem. **8**, 99.
1934	203	Arbeit von Mudrovčić, Sensibilisatoren für AgBr-Koll.	Photogr. Korrespondenz **70**, S. 162.
1934	204	Abh. von K. Weber, Desaktivierung aktivierter Moleküle	Arh. za Hem. **8**, 104
1935	205	Arbeit von K. Weber, Zur Theorie der Desens.	Photogr. Korrespondenz **71**, 107
1935	206	Arbeit von K. Weber, Desaktivierung der chem. akt. Oxals.	Zeit. phys. Ch. **172**, S. 459.
1935	207	Arbeit von B. Čoban, Longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow usw.	Acta Physica Polon. **4**, S. 1.
1935	208	Beitrag zur Fluoreszenz der Körper.	Chem.-Zeitung. **59**, 597.
1935	209	Arbeit von Max. Plotnikow jr., Über photogaskinetischen Effekt.	Acta Physica Polonica **4**, Heft 3.
1935	210	Arbeit von K. Weber, Über die Rolle des Redoxpotenzials usw.	Zeit. phys. Chem. **B**, **30**, S. 69.
1935	211	Abhandl. von Mudrovčić, Die Dreifarbenphotographie usw.	Photogr. Korrespondenz **71**, Heft 11, 12.
1935	212	Arbeit von Weber, Katalysierte Red. d. Küpenfarbstoffe.	Naturwiss. **23**, S. 849.
1935	213	Abh. v. Šplait, Bemerk. zum Staubeffekt von Mitra.	Zeit. Phys. **98**, S. 396.
1935	214	L. Šplait, Lit. Vorles. »Medizinische Physik« für Veter. Fakultät.	Zagreb.
1936	215	Lehrbuch der Allgemeinen Photochemie, 2. Auflage.	Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin.